

N° D'ORDRE

58

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

Louis LAPAYRE

Ingénieur E. C. I. L.

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des carbures acétyléniques

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues en Mai 1930 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD, *Président*,
R. LOCQUIN, *Examinateur*,
L. MEUNIER, —

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU
42, Quai Gailleton, 42

1930

ÉTUDE DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE GÉNÉRALE)

PAR

Louis LAPAYRE

Ingénieur E. C. I. L.
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des carbures acétyléniques

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues en Mai 1930 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD, *Président.*
R. LOCQUIN, *Examinateur.*
L. MEUNIER, —

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU
42, Quai Gailleton, 42

1930

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES



Doyen

M. GRIGNARD, O., ,  I.,  P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. VANEY, ,  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O., ,  I.;
GÉRARD, O., ,  I.,  C.; RIGOLLOT, ,  J.;
VAUTIER, , I., LE VAVASSEUR, ,  I.;
OFFRET, ,  I., .
COUTURIER, ,  I., .

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O., ,  I.,  P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
KOEHLER, O., ,  I.,  Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, ,  I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ,  I.,  *Astronomie physique.*
SIRE, , I.,  *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O., ,  I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ,  I.,  *Botanique.*
THOVERT, ,  I.,  *Physique.*
CARDOT, , *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ,  I.,  *Zoologie.*
LONGCHAMON, ,  I.,  *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ,  I., *Chimie générale.*
ROMAN, , I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, , *Botanique.*
DÉJARDIN, , *Physique.*
LEMARCHANDS, , I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD, , *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET, , I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ,  I., *Anthropologie.*
PELOSSE, , I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, , I., *P. C. N., supérieur.*
SEYEWETZ, ,  I., *Matières colorantes artificielles.*
M^{lle} BACHRACH, , *Physiologie.*

Secrétaire

M^{me} NETIEN, .

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Hommage de respect filial

A MON MAITRE

MONSIEUR LE DOYEN GRIGNARD
Professeur à la Faculté des Sciences
Membre de l'Institut
Prix Nobel
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de ma profonde reconnais-
sance.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

Introduction

La triple liaison a été depuis quelques années l'objet de nombreuses études. L'apparition de composés organiques présentant plusieurs fonctions acétyléniques, a encore accentué le développement de ces recherches. En 1870 ¹ l'obtention du diphényldiacétylène par oxydation du dérivé cuivrique du phénylacétylène, a été suivie de nombreuses recherches sur les dérivés immédiats de ces corps et en particulier sur le diméthyl-diacétylène.

Plus récemment les travaux de LESPIEAU ² et de ses élèves ont conduit à la préparation de composés acétyléniques possédant soit une fonction acétylénique vraie et une substituée, soit deux fonctions acétyléniques vraies, corps assez peu stables et de purification difficile.

Enfin, ces dernières années, les travaux de MM. GRIGNARD et PERRICHON ³ et de MM. GRIGNARD et

(1) GLASER, *Ann. Ch. und Pharm.*, t. 154, p. 137.

(2) LESPIEAU, *C. R.*, t. 178, p. 1565, 1924.

(3) GRIGNARD et PERRICHON, *Ann. Chim.*, février 1926.

TCHÉOU-FA-KHI ⁴ ont réalisé un très grand progrès dans l'étude des carbures polyacétyléniques et de leur transformation en cétones et autres composés.

L'intérêt présenté par ces combinaisons organiques réside à la fois dans leurs propriétés chimiques: hydratation, polymérisation, etc..., et leurs propriétés physiques, et parmi ces dernières, l'étude de la réfraction moléculaire a montré le rôle considérable de la position relative des triples liaisons, entre elles ou par rapport au noyau (cas des composés à noyau aromatique) dans la grandeur de l'exaltation de cette réfraction.

Les perfectionnements apportés successivement dans la préparation des composés acétyléniques et polyacétyléniques par BAEYER et LANDSBERG ⁵, GRINER ⁶, LEROY ⁷, MOUREU ⁸, DUPONT ⁹, ont permis à MOUREU ¹⁰ d'étudier, d'une façon complète, les causes de l'exaltation de la réfraction. La présence de plusieurs triples liaisons l'augmente, ainsi que la condensation en carbone (toutes choses égales d'ailleurs). L'éloignement des triples liaisons, au contraire, la fait décroître rapidement, tandis que la présence d'un noyau aromatique lui donne une valeur d'autant plus grande que ce noyau comporte une condensation plus forte.

(4) GRIGNARD et TCHÉOU-FA-KHI, *C. R.*, t. 187, p. 517, 1928.

(5) BAEYER et LANDSBERG, *Berichte*, t. 15, p. 57.

— *Ann. Chim. et Pharm.*, t. 26, p. 305.

(6) GRINER, *Bull. Soc. Chimique*, t. 48, p. 770.

— *Bull. Soc. Chimiq.*, t. 50, p. 593.

— *Bull. Soc. Chimiq.*, t. 6, p. 82.

(7) LEROY, *Bull. Soc. Chimiq.*, t. 7, p. 644.

(8) MOUREU, *Bull. Soc. Chimiq.*, 1901, t. 25; p. 309; t. 35, 1906.

(9) DUPONT, *C. R.*, t. 148, p. 1522.

(10) MOUREU (*loc. cit.*).

L'étude des propriétés chimiques des composés polyacétyléniques a été, elle aussi, activement poussée. Dès 1888, BÉHAL¹¹ a obtenu des méthylcétones par action de l'acide sulfurique sur la triple liaison avec passage intermédiaire par un éther sulfurique acide qui s'hydrolyse ensuite. La même fixation d'une molécule d'eau a été obtenue en utilisant le bichlorure de mercure¹² avec formation intermédiaire d'un dérivé chloromercurique. Plus récemment, MM. GRIGNARD et PERRICHON (loc. cit.) ont appliqué ces méthodes dans la préparation de cétones acétyléniques 1-bromés et 1-iodés. L'action des halogénures d'acides¹³ et du chlorure de cyanogène¹⁴ sur les dérivés sodés acétyléniques, a permis également d'obtenir des cétones mono et polyacétyléniques et l'on peut dire qu'actuellement la chimie organique possède des corps de toutes fonctions: alcools, cétones, nitriles, etc... ayant également une ou plusieurs triples liaisons.

Toutes ces recherches ont dû surmonter de grandes difficultés provenant des faibles rendements obtenus dans la préparation des carbures acétyléniques vrais. D'autre part, il est peu commode d'isoler à l'état pur des cétones suffisamment condensées pour obtenir des carbures dont le point d'ébullition assez élevé, permette un maniement facile. Enfin, l'isomérisation des carbures vrais en carbures substitués et la nécessité de

(11) HOFMAN, *Ber.*, 1904, t. 37, p. 4460.

— BULTZ et MUMM, *Ber.*, 1904, t. 37, p. 4417

(12) MOUREN et DELANGE, *Bull.*, 1901, t. 25, p. 302.

— ANDRÉ, *C. R.*, 1910, t. 151, p. 75. — ANDRÉ, *Thèse*, Paris, 1912.

(13) BELLET, *Thèse*, Nancy, 1913.

— GRIGNARD et COURTOT, *Bulletin*, 1915, t. 17, p. 228.

(14) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 751. — BOURGUEL, *Thèse*, Paris, 1928.

passer par les dérivés métalliques dangereux, pour purifier totalement, créait, elle aussi, de véritables écueils.

Cependant, l'apparition des procédés à l'amidure de sodium ¹⁵, à l'acétylène monosodé ¹⁶ et enfin au bromure de propylène bromé ¹⁷ permirent d'obtenir plus rapidement et en assez grandes quantités les carbures acétyléniques vrais, surtout depuis quelques améliorations récentes ¹⁸. Enfin, la découverte, en 1906, par LORSICH ¹⁹ des composés organomagnésiens acétyléniques avait puissamment contribué à augmenter le nombre des corps possédant une triple liaison. Le maniement facile de ces composés, leur activité chimique permettait, dans la plupart des cas, d'éviter des chauffages prolongés qui provoquent la formation de goudrons rendant difficilement isolable le produit final de la réaction.

Ce sont ces dérivés magnésiens que nous avons utilisés au cours de notre travail, en étudiant la formation de composés polyacétyléniques, l'oxydation ménagée des organomagnésiens possédant une triple liaison et les corps qui dérivent de cette oxydation. Par analogie, nous avons également essayé l'action du soufre dans les mêmes conditions.

Pour la clarté de l'exposition, nous avons établi les divisions suivantes :

(15) *C. R.*, EPEA, t. 156, p. 1077. — PUON, *Thèse*, Paris, 1919.

(16) LESPIEAU et BOURGUEL, *C. R.*, 1920, t. 170, p. 1584.

(17) GRIGNARD et BLANCHON, *Chloruration des cétones*. (Communication privée).

(18) *Bull. Soc. Chimiq.*, 1902, réf. 922, 1903, réf. 209.

— *Bull. Soc. Chimiq.*, 1904, réf. 740, 1905, réf. 185.

— DUPONT, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 1522.

1° PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES. — Nous avons suivi les méthodes classiques, à l'amidure de sodium, en employant soit les dérivés chlorés obtenus par action du pentachlorure de phosphore sur des cétones, soit des dérivés bromés préparés par action du brome sec à chaud sur des carbures aromatiques.

2° PRÉPARATION DE CARBURE β DIACÉTYLÉNIQUES ET ETUDE SOMMAIRE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS.

Cette préparation, très délicate, comme nous le verrons plus loin, a été effectuée par action de l'iodure de méthylène sur les dérivés magnésiens acétyléniques. Nous n'avons préparé de cette façon que le seul $C^6H^5C=C-CH^2-C\equiv C^6H^5$.

3° PRÉPARATION DE CARBURE ÉTHYLÉNIQUE-ACÉTYLÉNIQUE par action du bromure d'allyle sur les dérivés magnésiens acétyléniques.

4° ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ALLYLA-CÉTYLÈNES.

5° OXYDATION MÉNAGÉE DES MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES. — Cette oxydation, comme nous le verrons, conduit à l'obtention du dérivé magnésien de la forme énolique des cetènes, et par hydrolyse aux produits dérivés des cetènes.

Par analogie nous citerons quelques essais de sulfuration des magnésiens acétyléniques.

Toutes ces recherches ont été entièrement effectuées au laboratoire de Chimie générale de l'Université de Lyon, sous la haute direction de M. le Doyen GRIGNARD.

Qu'il me soit permis, avant tout, d'exprimer ma

profonde reconnaissance à ce savant Maître, qui m'a particulièrement aidé de ses précieux conseils. Sachant toujours relever la volonté défaillante, il m'a maintes fois encouragé dans des circonstances difficiles en me prodiguant les conseils les plus éclairés.

A MM. les Professeurs LOCQUIN et P. JOB, je suis heureux d'exprimer mes remerciements les plus sincères pour leur bienveillance si encourageante et si désintéressée.

Je prie la Compagnie Nationale des Matières Colorantes de trouver ici l'expression de ma très vive gratitude pour les subventions généreuses qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des matières premières

Pendant très longtemps la préparation des carbures acétyléniques vrais est restée une opération difficile nécessitant l'emploi de l'autoclave et de températures atteignant 150° . Primitivement la seule méthode employée consistait à attaquer les dérivés « dihalogénés » des types $R-CH^2-CHCl^2$, $RCCl^2CH^3$ et $R-CHClCHCl^2$ par la potasse alcoolique et l'on obtenait toujours, à côté du carbure vrai, de grandes quantités de carbures bisubstitués difficilement séparables. L'action du sodium sur les dérivés dihalogénés du type $R-CCl=CHCl$ ¹ n'avait pas donné de résultats beaucoup plus satisfaisants. Cependant, le procédé de LEBEAU et PICON ², plus récemment, améliorait les résultats; enfin l'extension de la réaction trouvée par MM. MEUNIER et DESPARMET en 1907 ³ permit à BOURGUEL ⁴

(1) KUNCKELL et KORITZKY, *Ber*, 1900, t. 33, p. 3261.

— *Central Blatt*, 1913, t. 1, p. 1768.

(2) *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1077.

(3) *Bull.*, 1907, t. 1, p. 342.

— *Bull.*, 1924, t. 35, p. 481.

(4) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 751. — BOURGUEL, *Thèse*, Paris, 1925.

d'obtenir rapidement et en grande quantité la plupart des carbures acétyléniques déjà connus. La méthode de MM. LESPREUX et BOURGUEL⁵ à l'épidibromhydrine est excellente (quoique un peu onéreuse) dans les cas où il est difficile de se procurer l'aldéhyde ou la cétone, base de la préparation du carbure.

L'avantage présenté par ces deux derniers procédés réside non seulement dans la rapidité de l'opération, mais surtout dans l'obtention exclusive de carbures vrais. En effet, BOURGUEL (loc. cit.) a montré l'action isomérisante de l'amidure de sodium, qui tend à faire migrer la triple liaison vers l'extrémité de la chaîne, ce qui lui a même permis de transformer ainsi en carbures vrais des carbures bisubstitués. La seule précaution à prendre dans cette préparation consiste à surveiller la température optima (variable suivant chaque carbure) pour éviter la formation, toujours gênante de goudrons.

Nous avons toujours utilisé la méthode à l'amidure dans la préparation des carbures acétyléniques aliphatiques, en employant comme solvant soit le xylène, soit la tétraline et en opérant à des températures sensiblement voisines de celles signalées par BOURGUEL.

La préparation du phénylacétylène ne nécessite pas l'emploi de l'amidure, la potasse alcoolique convient très bien puisqu'il n'y a aucun risque d'isomérisation.

Les matières premières ont été constituées par les dérivés halogénés obtenus par action du PCl_5 sur les aldéhydes ou les cétones. Dans le cas du phénylacétylène nous nous sommes adressés au *dérivé bromé*

(5) C. R., 1920, t. 170, p. 1584.

(bromostyrol) de l'éthylbenzène obtenu lui-même par condensation du bromure d'éthyl et du bromobenzène et par bromuration directe à chaud.

Préparations des dérivés halogénés des cétones et des carbures

Action du pentachlorure de phosphore sur les cétones en $\text{CO} - \text{CH}^3$

La réaction peut se produire de deux façons différentes : en donnant d'une part un dérivé monochloré éthylénique et d'autre part un dérivé dichloré saturé



Il est assez difficile de savoir *a priori* quel est celui des deux dérivés (ou de ses isomères) qui se formera de préférence, ceci dépendant essentiellement de la température, de l'opération, du solvant, etc... Cependant, MM. GRIGNARD et BLANCHON ⁶, en diluant fortement la masse réactionnelle avec de la ligroïne et en faisant tomber d'un seul coup l'aldéhyde ou la cétone n'obtiennent, à peu près, que le dérivé éthylénique, encore faut-il éviter une trop grande élévation de température. TCHOU-FA-KHI ⁷ modifie légèrement ce processus en ne diluant que très peu, mais en ajoutant très lentement l'aldéhyde.

(6) Travaux non encore publiés.

(7) *Loc. cit.*

D'une façon générale, on a constaté qu'une chloruration rapidement conduite et à assez haute température, conduisait au dérivé saturé, tandis qu'en travaillant lentement avec une forte agitation, on obtenait le dérivé éthylénique, sans toutefois que cette règle soit rigoureusement exacte.

Les meilleurs rendements obtenus oscillent autour de 80 %.

Chloruration de l'œnanthol

Pour préparer l'heptine, nous sommes partis d'un œnanthol extrait de l'huile de ricin et bouillant à 54° sous 20 mm. L'appareil était constitué par un ballon de 1.500 cc., avec agitateur mécanique, et muni d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant, communiquant d'autre part avec un absorbeur de vapeurs acides. Le pentachlorure de phosphore était noyé dans l'éther de pétrole, tandis que l'œnanthol tombait goutte à goutte par la boule à brome. La réaction est, au début, assez violente, puis se calme peu à peu. Il est nécessaire, pour la terminer, de chauffer pendant une heure, au bain-marie, à 50°. Pendant ce chauffage, le pentachlorure de phosphore disparaît entièrement, tandis qu'il se produit un abondant dégagement de vapeurs d'acide chlorhydrique provenant probablement de la transformation du dérivé dichloré en dérivé monochloré éthylénique :



On verse ensuite le contenu du ballon dans une capsule contenant de la glace, la décomposition dure une heure environ. La couche huileuse est séparée, lavée plusieurs fois à l'eau bicarbonatée, afin d'éliminer toute trace d'acide, et enfin séchée et distillée.

Les fractions obtenues sont les suivantes :

1^{re} portion. — 55-60°, sous 12-15 mm. Elle est constituée par le dérivé monochloré éthylénique.

2^e portion. — 80-85°, sous 12-15 mm. Elle est constituée par le dérivé dichloré saturé ⁸.

Il reste dans le ballon une quantité notable de dérivés chlorés fortement condensés, distillant difficilement et avec décomposition partielle.

Le rendement final atteignait 65 %.

Bromuration de l'éthylbenzène

L'éthylbenzène employé a été préparé par condensation du bromobenzène et du bromure d'éthyle par le sodium, suivant la méthode de WURTZ :



Par suite des réactions secondaires : formation de diphenyle et de butane, le rendement n'atteint que 35 %.

La bromuration de l'éthylbenzène s'effectue de la façon suivante :

(8) Une faible portion intermédiaire négligeable passe de 60° à 80°, sous 12-15 mm.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant communiquant avec un absorbeur de vapeurs acides, nous maintenons à l'ébullition 100 gr. d'éthylbenzène. Une boule contenant 320 gr. de brome sec est montée sur le ballon, le brome coule, goutte à goutte, sur l'éthylbenzène. La réaction, très violente au début, produit un dégagement abondant d'acide bromhydrique que l'on recueille dans l'eau de l'absorbeur afin de récupérer le brome; la réaction est la suivante :



Après avoir ajouté tout le brome, on chauffe pendant une heure environ pour achever la réaction et éliminer presque complètement l'acide bromhydrique libre. On laisse refroidir le contenu du ballon qui se solidifie en donnant un produit blanc grisâtre fondant à 65°. C'est du bromostyrol à peu près pur. On le concasse et on le met dans l'exsiccateur à vide sur de la chaux, afin d'enlever les dernières traces d'acide bromhydrique.

Préparation des carbures acétyléniques vrais

I. — Emploi de l'amidure de sodium

Nous avons employé l'amidure de sodium dans la préparation de l'heptine, à partir des dérivés chlorés de l'œnanthol.

(9) MOUREU, *loc. cit.*

L'appareil utilisé se compose d'un ballon de 1.000 cm³ à trois tubulures. La première porte une boule à brome, la seconde un réfrigérant ascendant, tandis que la tubulure centrale laisse passer un agitateur mécanique à joint de mercure destiné à un brassage énergique.

L'amidure, préalablement broyé finement (condition essentielle), sous l'huile, est placé dans le ballon, puis recouvert de tétraline. Le ballon est rapidement chauffé au bain d'huile, jusqu'à 60°, pendant que l'agitateur brasse énergiquement la masse. L'introduction du dérivé chloré se fait, goutte à goutte. Après addition totale, on chauffe pendant deux heures pour achever la réaction.

Le magma solide, après refroidissement, est décomposé par la glace. Après lavage, séchage et distillation, on obtient un liquide bouillant à 101-102°, dont les constantes sont les suivantes :

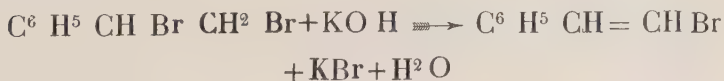
$$n_D^{11} = 1,419 \quad d_4^{11} = 0,752$$

Le rendement est de 56 % en heptène.

II. — Emploi de la potasse alcoolique

L'action de la potasse alcoolique se passe en deux phases pratiquement confondues :

1° *Transformation du bromostyrol en dérivé éthylénique :*



2° Transformation du dérivé éthylénique en phénylacitylène :



Dans un ballon chauffé au bain-marie muni d'un réfrigérant ascendant et d'une boule à brome, on dissout 100 gr. de bromostyrol dans 100 gr. d'alcool à 95°. D'autre part, on place, dans la boule à brome, une solution de 65 gr. de potasse caustique dans 150 gr. d'alcool. Cette solution tombe goutte à goutte, dans le ballon. La réaction est très violente puis se calme peu à peu. Pour la terminer on chauffe pendant une heure environ à l'ébullition. Le bromure de sodium formé précipite au fond du ballon. On verse, après refroidissement, le contenu de ce dernier dans une grande quantité d'eau et on épuise plusieurs fois à l'éther. On distille en recueillant tout ce qui passe au-dessous de 75°, sous 14 mm. Après rectification de cette portion on obtient, avec un rendement de 30 %, le phénylacitylène, liquide bouillant à 142°, sous 760 mm., et à 38/39°, sous 15 mm.

Nous avons essayé deux modifications à ce procédé décrit par MOUREU (*loc. cit.*).

La première consiste à traiter la solution alcoolique de dibromoéthylbenzène, non par la potasse en solution, mais par la potasse sèche en très petits fragments placés dans un tube communiquant avec le ballon et pouvant se déboucher très rapidement. Le résultat final est sensiblement le même que le précé-

dent et le seul avantage consiste à éviter la préparation de la solution alcoolique de potasse.

La deuxième modification est plus importante. Le principe en est le suivant: au lieu de traiter à nouveau par la potasse alcoolique la portion passant au-dessus de 75° , sous 14 mm., nous faisons agir l'amidure de sodium suivant la technique de BOURGUEL. Il est nécessaire auparavant de distiller cette portion et on utilise ce qui passe de 75° à 140° , sous 14 mm. L'expérience nous a montré qu'il était inutile d'utiliser la portion plus élevée.

Le traitement par l'amidure s'effectue au sein de la tétraline suivant le processus courant.

Cette opération, combinée avec la précédente, à la potasse alcoolique, *élève le rendement final à 70 %*, tandis que MOUREU ne signale, pour son procédé, qu'un rendement voisin de 50 %, tout en nécessitant des opérations plus longues.

CHAPITRE II

I. — Préparation de carbures β diacétyléniques du type $R - C \equiv C - CH^2 - C \equiv C - R$

On connaît de nombreux corps possédant deux triples liaisons. Déjà, en 1897, A. NOYKS et C. W. TECKER ¹ avaient préparé le diacétylène butanédène. Cette étude était basée sur des mémoires de GRINER ², sur le diméthylldiacétylène $CH^3 - C \equiv C - C \equiv CH^3$, de LEROY ³, sur la dinaphthylldiacétylène et de GLASER ⁴, sur l'oxydation des dérivés cuivriques des carbures vrais soit par l'air, soit par le ferricyanure de potassium en solution alcaline.

Plus récemment, MOUREU ⁵ a étudié de nombreux

(1) *American Chemical Journal*, t. 19, p. 123, 1897.

— *Bull.*, 1897, 3^e année, 3^e série, t. 18, p. 676.

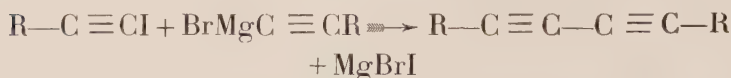
(2) *Bull.*, 1891, 2^e série, t. 6, p. 80.

(3) *Bull.*, 1892, 3^e série, t. 7, p. 644.

(4) *Lieb. Ann.*, 1870, t. 154, p. 159

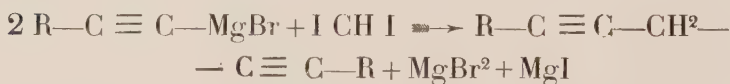
(5) *Bull.*, 1906, 3^e série, t. 35, p. 35.

carbures à plusieurs fonctions acétyléniques. LESPICHAU et VAVON ⁶ ont obtenu le bipropargyle et de nombreux composés qui en dérivent. Enfin, GRIGNARD et PERRICHON ⁷ et GRIGNARD et TCHOU-FA-KHI ⁸ ont indiqué et mis au point un procédé de préparation de carbures diacétyléniques par action des magnésiens acétyléniques sur les carbures acétyléniques 1 iodés.



Mais tous ces corps sont des carbures diacétyléniques.

Nous avons pensé par extension de la réaction de l'iodure de méthylène sur les magnésiens aliphatiques, obtenir des carbures β -diacétyléniques, en faisant agir ce même halogénure sur des magnésiens acétyléniques :



Nous aurions pu également partir des dérivés chlorés d'une β -dicétone telle $\text{CH}^3 \text{ CO CH}^2 \text{ CO CH}^3$. Ces dérivés chlorés : $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^1\text{CH}^3$ et $\text{CH}^1=\text{CCl}-\text{CH}^1-\text{CCl}=\text{CH}^1$, traités par l'amidure de sodium, donneraient le carbure diacétylénique $\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{CH}$. Un essai effectué avec l'acétylacétone nous a montré que la chloruration ne conduisait à aucun produit nettement isolable, aussi nous nous sommes arrêté dans cette voie.

(6) *Loc. cit.*

(7) *Ann. Ch.*, t. 5, 1926.

(8) TCHOU-FA-KHI, *Thèse*, Lyon, 1923.

Partie expérimentale

Notre essai a été effectué sur 44 grammes de phénylacétylène et 58 grammes d'iodure de méthylène. Le phénylacétylènebromomagnésium en solution éthérée, se présente sous la forme d'une liqueur verte. L'iodure de méthylène coulait, goutte à goutte, dans la solution magnésienne. A froid l'halogénure ne paraît pas donner de réaction sensible, de sorte que nous avons porté à l'ébullition la masse réactionnelle en agitant constamment l'appareil (appareil à magnésien de Grignard). Au cours de ce chauffage, la solution éthérée vire, peu à peu, du vert au jaune paille et nous constatons la formation d'un léger précipité au fond du ballon. Nous avons constaté ultérieurement, que ce précipité était dû à la formation de bromure et d'iodure de magnésium incomplètement solubles dans l'éther.

Après décomposition par la glace pilée et l'eau acétique et extraction à l'éther, nous distillons le produit obtenu. L'éther chassé il reste au fond du ballon une petite quantité d'un corps brun que nous purifions par une série de cristallisations dans le mélange benzine-l'groine.

Nous obtenons ainsi deux grammes d'un corps incolore cristallisant en longues aiguilles et fondant à 88°-90°. Le *rendement atteint environ 8 %*.

L'analyse, sur 0 gr. 287, de la substance nous a donné les résultats suivants:

	calculé	trouvé
C	94,4 %	93,5 %
H	5,56 %	5,4 %

Les chiffres de cette analyse montrent une assez grande déciencie en carbone relativement à la formule $C^6H^5-C \equiv C-CH^2-C \equiv C-C^6H^5$. L'explication est simple: une partie de l'iodure de méthylène s'est décomposée pendant le chauffage prolongé, il y a eu libération de traces d'iode qui se fixant sur la triple liaison ont légèrement altéré le carbure.

Ces traces d'iode sont nettement décelées par l'analyse qualitative. Nous avons essayé de l'éliminer en dissolvant le carbure dans l'éther et en faisant bouillir longuement cette solution avec du magnésium en poudre. Malgré ce traitement une nouvelle analyse nous a encore indiqué la présence de l'iode. Ce métalloïde est donc énergiquement retenu par la triple liaison et il est à peu près impossible de l'éliminer.

Le carbure ainsi obtenu, en solution étherée ou benzénique, précipite abondamment le nitrate d'argent alcoolique.

Le petit rendement obtenu dans l'action de l'iodure de méthylène sur le magnésien du phénylacétylène, ne nous a pas incité à poursuivre les essais avec d'autres carbures acétyléniques. Cependant nous avons voulu essayer l'action de cet halogénure sur le dimagnésien de l'acétylène.

Action de l'iodure de méthylène sur le dimagnésien de l'acétylène

L'opération a été effectuée sur 1/10^e de molécule de bromure d'éthylmagnésium. Nous avons fait passer dans la solution étherée de ce magnésien 3 litres

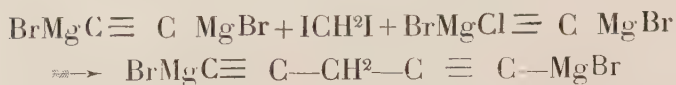
d'acétylène, soit plus de deux fois la quantité nécessaire pour obtenir le dimagnésien.

Le dimagnésien de l'acétylène, en solution étherée, se présente sous la forme d'un liquide jaune-vert légèrement visqueux. L'iodure de méthylène introduit, goutte à goutte, réagit vivement, même à froid, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du phénylacétylène. Nous avons terminé l'opération par un léger chauffage. Il s'est également formé au fond du ballon un léger précipité d'halogénures de magnésium.

Pour décomposer le produit de cette réaction, nous avons opéré de la façon suivante: le ballon contenant la solution étherée était plongé dans un mélange réfrigérant. Il était hermétiquement clos par un bouchon, muni d'une boule à brome et d'un tube de dégagement surmonté d'un serpentin condenseur communiquant avec un gazomètre destiné à recueillir les gaz pouvant se dégager. La décomposition par l'eau acétique a été faite très lentement. Il s'est produit surtout au début un très fort dégagement gazeux que nous avons recueilli, soit 800 cm³, environ.

Le produit de la décomposition extrait à l'éther et distillé ne nous a donné aucun corps nettement isolable. Cependant, les dernières gouttes du distillat, passant vers 38-40°, précipitaient abondamment le nitrate d'argent alcoolique caractérisant ainsi la présence d'une triple liaison. Il ne nous a pas été possible d'isoler ce corps que nous supposons d'après son point d'ébullition être un carbure en C⁵. Il a été obtenu par action de l'iodure de méthylène sur deux

molécules de dimagnésien ne réagissant, chacune, que d'un seul côté:

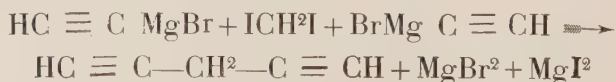


l'hydrolise donnant $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ déjà étudiée par LESPIEAU (*loc. cit.*).

L'analyse du gaz dégagé par l'hydrolise du produit de la réaction, nous a montré que nous avions de l'acétylène. D'ailleurs, MOUREU (*loc. cit.*) avait déjà obtenu un dégagement d'acétylène correspondant à la presque totalité de ce gaz correspondant à la quantité de $\text{BrMgC} \equiv \text{C MgBr}$ chaque fois qu'il faisait réagir ce dimagnésien sur un autre corps et qu'il hydrolisait le produit de la réaction.

REMARQUE

Nous avons supposé précédemment que la formation probable du carbure en C^5 était due à l'action de l'iodure de méthylène sur un seul groupement, MgBr de deux molécules de dimagnésien de l'acétylène. Nous pourrions tout aussi bien émettre l'hypothèse suivante : Au cours de la préparation du dimagnésien de l'acétylène, il s'est formée également une petite quantité de monomagnésien qui, en réagissant sur l'halogénure a donné:



D'ailleurs certains résultats obtenus par IORTSICH⁹ et constatant la formation de monomagnésien de

(9) *J. Soc. Ch. russe*, t. 38, p. 252.

l'acétylène caractérisé par ses dérivés, permettraient d'envisager la possibilité de cette réaction.

Nous rattacherons l'étude de la triple liaison du diphényl 1-5 pentanédiine 1-4 ¹⁰ au chapitre IV relatif aux allylacétylènes, car ces deux études présentent une complète analogie.

II. — Préparation de carbures éthyléniques - acétyléniques (β énines)

L'étude des énines est assez ancienne. M. GRIGNARD ¹ a étudié le méthylhépténine 2,4,6 et par transposition le méthylhéptanétrène 2,4,5,6 qui en dérive.

Ces carbures ont été obtenus de la façon suivante: on chlore la méthylhépténone 1,3,5 par le pentachlorure de phosphore, comme pour une cétone saturée. Après rectification on obtient un produit passant à 70-80°, sous 90 mm.

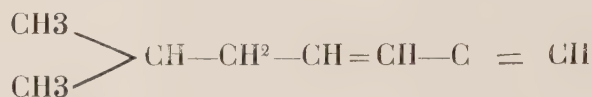
Ce dérivé chloré traité par la potasse alcoolique en autoclave, à 150°, donne, après de nombreuses rectifications, un produit d'odeur alliacée, bouillant à 126-129°, sous 750 mm., et précipitant abondam-

(10) Ou diphénéthynyl méthane.

(1) *Ber.*, 1918, t. 1, p. 264.

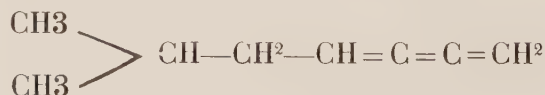
— *Bull.*, t. 35, 3^e série, p. 35.

ment le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce corps n'est autre que le méthyl-2 heptène-4 inc 6 de formule



qui diffère des corps que nous avons préparés, seulement par la position respective des doubles et triples liaisons.

Ce carbure traité par le potassium en tubes scellés, donne à côté de nombreux produits de polymérisation, un corps bouillant à 79-82° sous 80 mm., et précipitant le réactif de Béhal. L'étude approfondie de ce carbure a montré que l'on avait obtenu un carbure acétylénique bisubstitué ou un carbure allénique le méthylheptanétrène:



L'étude de ce carbure fut plus tard reprise par SPRINGER ², dans le but d'examiner la réfraction moléculaire.

D'autre part, MOUREU ³ en étudiant également les variations de réfraction et de dispersion moléculaire des composés acétyléniques a été conduit à s'occuper de carbures possédant une double et une triple liaisons.

Toutes les cétones éthyléniques sont théoriquement capables de conduire, après chloruration et action de

(2) *Beil.*, 1918, t. 1, p. 264.

(3) *Bull.*, t. 35, 3^e série, p. 35.

la potasse alcoolique ou de l'amidure de sodium, à des carbures possédant à la fois une double et une triple liaisons. Pratiquement il n'en est pas ainsi: la formation de résine, déjà abondante dans la préparation de carbures possédant une seule triple liaison, devient très grande dès que la molécule est plus complexe et, pratiquement, il est non seulement impossible d'isoler le carbure final, mais même d'obtenir un produit chloré nettement défini. Nous avons d'ailleurs signalé, dans le cas à peu près identique de la chloruration de l'acétylacétone, l'impossibilité d'isoler les dérivés chlorés.

Par analogie, d'une part, avec l'action du bromure d'allyle sur les magnésiens aliphatiques, d'autre part, avec l'action de l'iodure de méthylène sur les magnésiens acétyléniques, nous avons pensé que ces derniers réagiraient sur le bromure d'allyle en donnant des carbures mixtes:



TIFFENEAU ⁴ et presque simultanément PH. BARBIER et V. GRIGNARD avait en effet montré que les halogénures d'allyle réagissent très facilement sur les organomagnésiens, en substituant le radical allylé au groupement MgBr avec un rendement presque quantitatif.

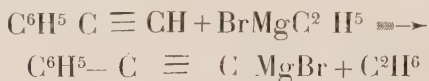
La mobilité du brome dans le bromure d'allyle devait permettre une action normale de cet halogénure sur les magnésiens acétyléniques.

(4) *Bull.*, 1903, t. 29, p. 1903.
— *C. R.*, 1904, t. 139, p. 481.

Partie expérimentale :

Action du bromure d'allyle sur le magnésien du phénylacétylène

Le magnésien du phénylacétylène a été obtenu de la façon classique, en faisant tomber le carbure dans la solution étherée de bromure d'éthylmagnésium.



Un chauffage de quelques minutes achève la réaction, contrôlée, d'ailleurs, par le dégagement de l'éthane.

La quantité de phénylacétylène employée était de 20 grammes.

Dans ce magnésien acétylénique, nous introduisons par petites quantités, au moyen d'une boule à brome, 22 grammes de bromure d'allyle, dilué dans 50 cc. d'éther anhydre. La réaction est très vive; dès le début, l'éther bout rapidement et le contenu du ballon vire, peu à peu, du vert au jaune paille. Il ne se forme pas de précipité au fond du ballon. Un chauffage d'une demi-heure termine la réaction.

Après traitement habituel et rectification, nous avons recueilli 15 gr. d'un liquide incolore, bouillant à 103-105°, sous 20 mm. Ce liquide très mobile ne présente pas l'odeur des composés acétyléniques, mais, au contraire, une odeur aromatique assez

agréable. Ni l'air, ni la lumière ne lui font subir d'altérations sensibles.

L'analyse nous a donné les résultats suivants:

Substance: Og 2321

Poids de $\text{CO}^2 = 0,784$ Poids d' $\text{H}^2\text{O} = \text{Og } 145$

	calculé	trouvé
C %	92,9	92,6
H %	7,05	7,00

Constantes physiques:

$$\begin{aligned} \text{N}_{0}^{18} &= 1,558 & \text{D}_{45}^{15} &= 0,940 \\ \text{Rm} &\left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 47,25 \\ \text{trouvée : } 48,55 \end{array} \right. \\ \text{Em: } &1.3 \end{aligned}$$

Cette exaltation de la réfraction moléculaire est très plausible du fait de la proximité de la double liaison et de la triple liaison d'une part, de celle-ci et du noyau benzénique, d'autre part (MOUREU — *loc. cit.*). Elle est d'ailleurs de beaucoup inférieure à celle du diphényldiacétylène qui est de 12,85, par suite de l'absence du CH^2 central et de la proximité encore plus grande des triples liaisons.

Le rendement obtenu est de 70 %.

L'allyphénylacétylène précipite abondamment le bichlorure de mercure alcoolique. Un dosage de la triple liaison par le nitrate d'argent alcoolique, dissolu-

tion du précipité dans NO^3H et précipitation par HCl nous a donné les résultats suivants:

poids de substance : Og 71
poids de AgCl : Og 712
poids théorique de AgCl : Og 717
Pourcentage en allylphénylacétylène: 99 %.

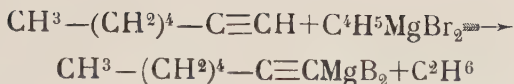
ESSAIS D'HYDRATATION

Nous avons essayé d'hydrater l'allylphénylacétylène par agitation énergique, pendant une heure avec 6 à 8 volumes d'une solution, en parties égales, d'acides sulfurique et acétique dilués. La dissolution des deux couches est longue et se produit avec noircissement de la liqueur. On décompose sur de la glace pilée et on extrait à l'éther. Après distillation et rectification, nous obtenons 2 grammes d'un corps bouillant à 140° sous 12 mm. et à $237\text{-}240^\circ$ sous 715 mm. C'est de l'allylacétophénone déjà connu auparavant.

Un autre essai d'hydratation en utilisant le précipité produit par action du bichlorure de mercure alcoolique et régénération de la cétone, nous a conduit à des résultats identiques.

II. — Action du bromure d'allyle sur le magnésien de l'heptine

Le magnésien de l'heptine a été préparé par action de l'heptine normal sur le magnésien du bromure d'éthyle:



Le dégagement d'éthane permet de contrôler la marche de la réaction.

La bromure d'allyle réagit moins violemment sur ce magnésien que sur celui du phénylacétylène. Un chauffage d'une heure permet d'achever la réaction (milieu étheré). La masse réactionnelle est décomposée avec précaution sur de la glace pilée et extraite à l'éther. Après distillation et deux rectifications, nous obtenons un liquide incolore d'odeur faiblement acétylénique et bouillant à 82-85° sous 18-20 mm.

Ce corps se colore assez rapidement à la lumière avec tendance à la résinification ⁵.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	théorie	trouvé
C	88,2 %	87,8 %
H	11,8 %	11,7 %

Constantes physiques:

$$D_{11}^{11} : 0,806 \quad N_{15}^{15} : 1.459$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée:} \\ \text{trouvée:} \end{array} \right.$$

L'exaltation de 1,32 est sensiblement la même que celle trouvée dans le cas de l'allylphénylacétylène ; elle est due aux mêmes causes.

L'allylheptine précipite abondamment le bichlorure

(5) Après deux ans, la résinification est à peu près complète.

de mercure alcoolique, son analyse par le nitrate d'argent alcoolique a donné les résultats suivants :

poids de substance:	Og 68
poids théorique de AgCl :	Og 717
poids trouvé:	Og 696

Le pourcentage en allylheptine est de 97 %.

III. — Action du bromure d'allyle sur le dimagnésien de l'acétylène

Le dimagnésien de l'acétylène a été obtenu par passage de trois litres environ d'acétylène pur sur 1/10° de molécule de bromure d'éthylmagnésium.

Le bromure d'allyle réagit violemment sur le dimagnésien de l'acétylène. L'éther bout rapidement et il est même nécessaire de refroidir afin d'éviter que la réaction s'emballe. Il ne se produit pas de dégagement gazeux appréciable.

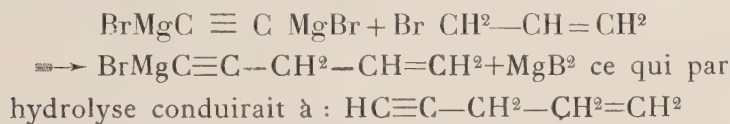
L'hydrolyse du produit de la réaction, a été conduite avec précaution et de façon identique à l'hydrolyse du produit de la réaction de l'iodure de méthylène sur le dimagnésien de l'acétylène. Il se produit un fort dégagement gazeux dont le volume mesuré est de 730 cc.

Le produit final, extrait avec le minimum d'éther est distillé avec précaution au moyen d'une colonne à fort pouvoir rectifiant. Nous avons ainsi recueilli quelques gouttes d'un liquide bouillant vers 39°-42°.

Ce liquide précipite abondamment les réactifs de la triple liaison (vraie ou substituée). La petite quantité

de produit, ne nous a pas permis une analyse ni aucune mesure physique.

Le point d'ébullition, voisin de 40° , pourrait nous faire supposer que nous nous trouvons en présence d'un carbure en C^5 provenant de l'action du bromure d'allyle sur un seul des groupements $MgBr$ de dimagnésien de l'acétylène:



Plusieurs essais, conduits avec soin, ne nous ont pas permis d'isoler nettement ce corps.

CHAPITRE III

Etude de quelques propriétés des carbures possédant un CH^2 central

Nous étudierons simultanément les propriétés de ces carbures qui ont, on le verra, de nombreux points communs.

Ce chapitre se divisera en deux parties :

1° Etude de la triple liaison et essai de transposition de la fonction acétylénique ;

2° Etude de l'acidité du CH^2 central et préparation de quelques corps en utilisant cette propriété.

Première partie : Etude de la triple liaison

Les essais n'ont porté que sur l'allylphénylacétylène et l'allylheptène.

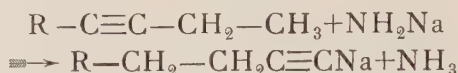
A. — ALLYLPHÉNYLACÉTYLÈNE

Bourguel a décrit ¹ un procédé permettant de transposer les carbures acétyléniques bisubstitués en car-

(1) *Loc. cit.*

— BOURGUEL, *Thèse*, Paris, 1925.

bures vrais, en faisant agir l'amidure de sodium au sein d'un milieu neutre (carbure de préférence) et aux environs de 150°. La transposition s'effectue suivant l'équation :

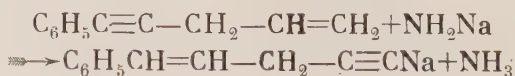


Il suffit de décomposer le dérivé sodé par l'eau et d'extraire ensuite le carbure par les méthodes habituelles.

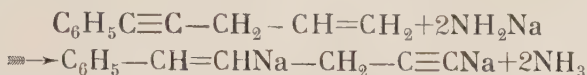
Ce procédé de transformation des carbures acétyléniques permet d'allonger indéfiniment la chaîne : en faisant agir sur le dérivé sodé d'un carbure acétylénique un halogénure alcoolique et en transposant ensuite le carbure obtenu par l'amidure de sodium, et ainsi de suite.

Cette transposition ne peut s'effectuer pratiquement que si la triple liaison n'est pas trop éloignée de l'extrémité de la chaîne. Au delà de trois carbones on n'obtient qu'une très faible quantité de carbure vrai.

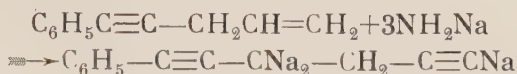
Ce procédé n'avait jamais été appliqué à des carbures autres que des carbures acétyléniques bisubstitués simples. Nous avons pensé que dans le cas de l'allylphénylacétylène et des carbures de la même série, il pourrait conduire au carbure vrai avec substitution de la triple liaison à la double liaison ou inversement. La réaction serait la suivante :



Mais il nous fallait compter également sur l'acidité (que nous étudierons au paragraphe suivant) du CH_2 central, ce qui nous obligeait à employer deux molécules d'amidure de sodium :



et même trois molécules si l'acidité du CH_2 portait sur les deux hydrogènes.



Quel que soit le cas, l'hydrolyse donnerait toujours comme produit final le même carbure acétylénique $\text{C}_6\text{H}_5=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, en supposant que la triple liaison se substitue à la double liaison et inversement.

Pratiquement nous avons employé cinq molécules d'amidure de sodium pour une molécule de carbure, afin d'obtenir une réaction aussi complète que possible. D'ailleurs, Bourguel conseille d'employer toujours un excès d'amidure agissant par action de masse, car la réaction est quelquefois très lente.

Nous avons recueilli l'ammoniac se dégageant au cours de l'opération dans l'acide chlorhydrique titré. Il était nécessaire de connaître cette quantité d'ammoniac, afin de suivre la marche de la réaction.

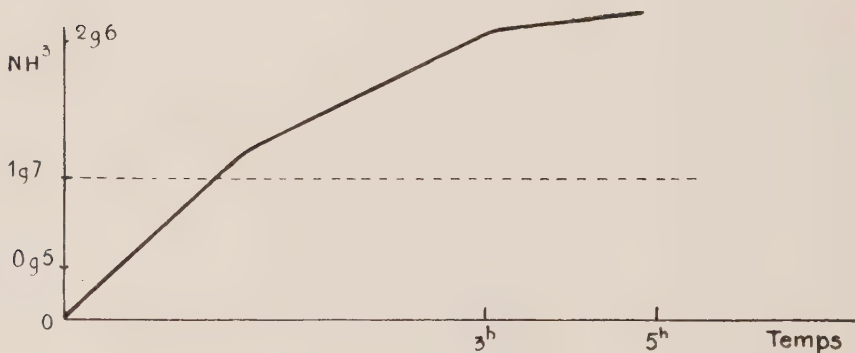
L'APPAREIL employé se composait d'un ballon contenant l'allylphénylacétylène dilué dans cinq fois son volume d'acétylène. Ce ballon communiquait avec un flacon absorbeur contenant l'acide chlorhydrique. Un bain d'huile assurait le chauffage, que nous avons

maintenu aux environs de 110° . De temps en temps, un prélèvement de la liqueur acide nous indiquait la quantité d'ammoniac dégagé. Ce prélèvement était de 5 cm^3 chaque fois, afin de ne pas fausser les résultats par une diminution trop grande de la quantité d'acide.

L'essai a été effectué sur $1/10^{\circ}$ de molécule de carbure, soit 14 gr. 2, et 20 gr. d'amidure de sodium

La quantité théorique d'ammoniac devant se dégager au cours de la réaction serait, en admettant que l'acidité du CH_2 central n'intervienne pas, de $1/10^{\circ}$ de molécule, soit 1 gr. 7.

Nous avons représenté dans la courbe ci-dessous les quantités de NH_3 dégagées, en fonction du temps.



La température reste fixe et égale à 110° .

Après 5 heures de chauffage, nous arrêtons l'expérience, la quantité d'ammoniac dégagé tendant à rester constante et égale à 2 gr. 6, donc supérieure à la quantité théorique pour la seule transposition. ce

qui prouve que l'acidité du CH_2 central s'est manifestée au cours de la réaction ².

Nous traitons ensuite la masse réactionnelle par l'eau : il se produit un fort dégagement de NH_3 dû à l'excès d'amidure, et nous extrayons le carbure à l'éther. Après distillation et rectification, nous obtenons 4 gr. d'un liquide bouillant sensiblement au même point que le carbure initial : $105\text{-}106^\circ$ sous 20 mm. Le rendement brut serait donc de 28 % environ.

Afin de connaître la quantité de carbure vrai obtenu après cette transposition, nous avons effectué un dosage par le nitrate d'argent ammoniacal :

Substance 1/100° de molécule..	1 gr. 42
Quantité théorique de AgCl ..	1 gr. 435
Quantité trouvée	0 gr. 441

Le pourcentage en carbure vrai est donc de 30 %.

Un autre essai effectué à une température plus basse : 70° environ, au sein du benzène, nous a donné après dosage par l'argent, un pourcentage de 26.3 % en carbure vrai. Le rendement réel de la transposition serait donc de 7 %, de beaucoup inférieur à ceux obtenus par BOURGUEL. Donc la présence de la double liaison gênerait considérablement la transposition.

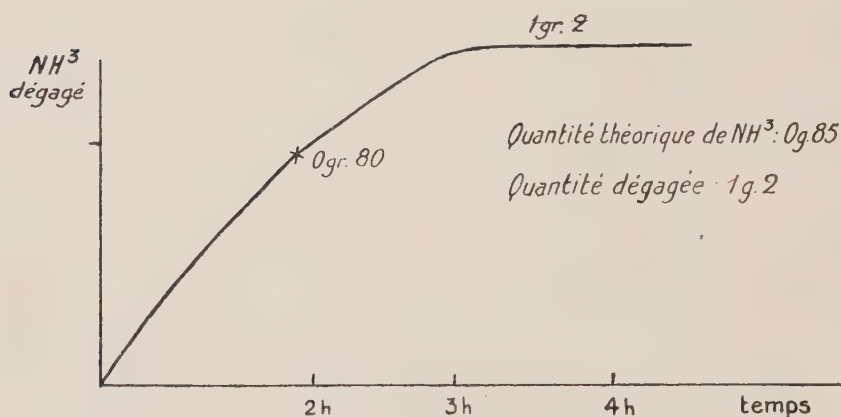
B. — ALLYLHEPTINE

L'essai sur l'allylheptine a été conduit comme le précédent sur l'allylphénylacétylène. La quantité de carbure employée était 1/20° de molécule, soit :

(2) Cette acidité est représentée par le dégagement de 2g6-1g7, c'est-à-dire de 0g9 d'ammoniac.

6 gr. 7, l'amidure de sodium étant dans la même proportion que pour l'essai précédent, soit 10 gr. Le milieu réactionnel était constitué par du xylène chauffé à 110° pendant toute l'opération.

Les résultats ont été consignés dans la courbe suivante :



L'allure de cette courbe est sensiblement la même que celle de l'allylphénylacétylène.

Un dosage par l'argent nous a donné les chiffres suivants :

Poids de substance 1 gr. 410

Poids théorique de AgCl 1 gr. 49

Poids trouvé 0 gr. 504

Le pourcentage en carbure vrai est de 33,7. Le liquide obtenu (3 gr.) possédait sensiblement les mêmes constantes que l'allylheptène. Rendement brut : 40 % environ, et rendement réel : 13 %, toujours inférieur à ceux de Bourguet.

En résumé, nous pouvons conclure que la trans-

position par l'amidure de sodium ne donne que de médiocres résultats dans le cas des β -énines. En effet, dans le premier essai nous avons obtenu 4 gr. de liquide, contenant 30 % de carbure vrai, en partant de 14 gr. de carbure initial ; le rendement réel est donc de 7 % environ. Dans le cas de l'allylheptine, il serait de 13 %, donc sensiblement supérieur. Il n'en reste pas moins que la transposition par l'amidure de sodium, très facile dans le cas de carbures substitués ne possédant qu'une seule triple liaison, devient beaucoup plus complexe dès que la molécule possède une double liaison. Il y a formation de résines indistillables.

Deuxième partie : Etude de l'acidité du CH^2 central

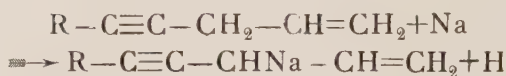
La position du CH_2 entre deux triples liaisons dans le cas des β -diïnes, et entre une double et une triple liaison dans le cas des β -énines, lui confère nécessairement un pouvoir acide. Ce cas d'acidité, due à la proximité de deux fonctions à caractère acide, se produit fréquemment ; il en est ainsi pour les β -dicétones, etc...

D'ailleurs, en étudiant la transposition de la triple liaison par l'amidure de sodium, nous avons constaté que la quantité d'ammoniac dégagé était supérieure à celle nécessitée par la seule triple liaison, ce qui

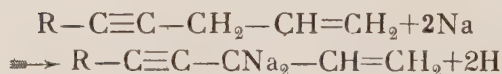
impliquait nécessairement une acidité due au CH_2 central de l'allylphénylacétylène et de l'allylheptène.

Pour étudier l'acidité de ce CH_2 nous pouvions, soit utiliser le vieux procédé consistant à faire réagir le sodium et à mesurer la quantité d'hydrogène dégagé, ce qui présentait une grande analogie avec l'emploi de l'amidure de sodium, soit utiliser un procédé plus moderne basé sur l'action des organomagnésiens sur les composés possédant un atome d'hydrogène acide.

Dans le cas d'emploi du sodium, nous aurions eu, pour les β -énines :



ou :

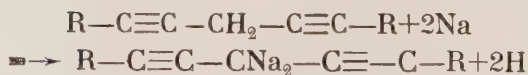


suivant les cas d'acidité d'un seul ou des deux hydrogènes du CH_2 central.

Pour les β -diènes, les équations seraient :



ou :



en prévoyant deux cas comme précédemment.

PREMIER PROCÉDÉ. — Nous n'avons utilisé ce procédé que pour l'allylphénylacétylène, car nous avons remarqué que le sodium n'agit que lentement, néces-

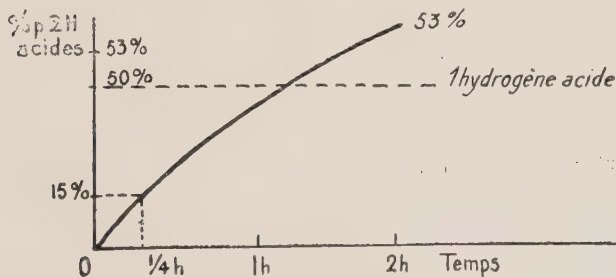
sitant ainsi une agitation violente. En effet, les dérivés sodés qui se forment sont insolubles et, en recouvrant la surface du sodium, empêchent la réaction complète, ce qui peut fausser fortement les résultats en ne faisant attribuer à un corps qu'un seul hydrogène acide, alors qu'il peut en avoir deux.

L'essai a été effectué sur $1/20^{\circ}$ de molécule de carbure, soit 7 gr. 1, que nous avons dilué dans de la tétraline. Nous avons employé un excès de sodium en fils, soit 5 grammes (action de masse).

L'appareil utilisé était sensiblement identique à celui employé pour l'amidure de sodium. Nous recueillions l'hydrogène dégagé dans une éprouvette graduée.

La température de la réaction était 150° .

Nous avons résumé les résultats de l'opération dans la courbe suivante :



Cette courbe montre que la quantité d'hydrogène dégagé est supérieure à la quantité théorique pour un hydrogène acide et égale à 53 % de celle pour deux hydrogènes acides.

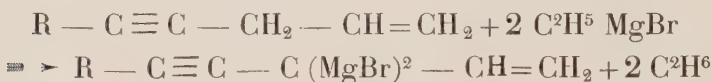
Un deuxième essai effectué à 80° nous a donné une

acidité égale à 34 % de l'acidité théorique pour deux hydrogènes acides³.

DEUXIÈME PROCÉDÉ. — Le deuxième procédé, utilisant l'action des organomagnésiens sur l'hydrogène acide d'un groupement CH₂, nous a donné des résultats beaucoup plus intéressants. Les organomagnésiens réagissent sur les β -énines et les β -diines en donnant :

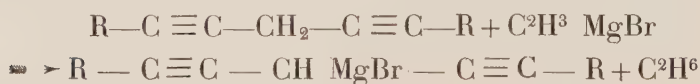


ou :

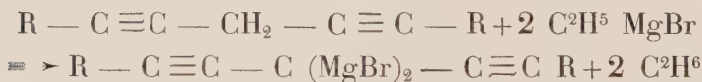


suivant le pouvoir acide du CH₂ central.

Dans le cas des β -diines on a, identiquement :



ou :



En mesurant le volume de carbure saturé (éthane) dégagé on connaît le degré d'acidité du carbure acétylénique.

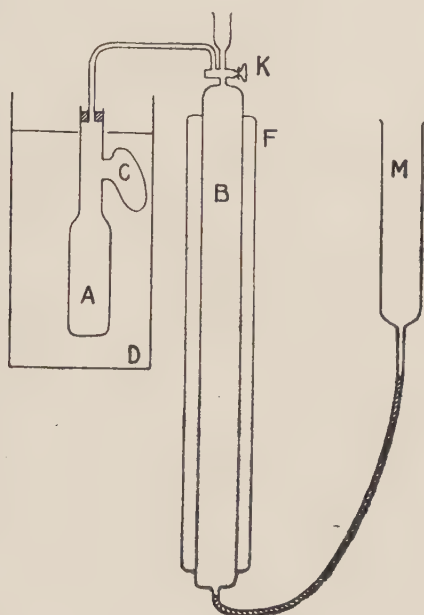
L'APPAREIL utilisé pour ces mesures est le même que celui employé par ZEREWITINOFF ⁴ pour les me-

(3) On pourrait considérer que l'acidité du deuxième atome d'hydrogène n'apparaît pas à la température de 80°. En effet, il est préférable de supposer qu'un seul H accuse à 80° une acidité de 68 %.

(4) ZEREWITINOFF, *Ber.*, 1907, t. 40, p. 2023.

sures d'H mobile suivant la méthode de TSCHUGAEFF ⁵ et de HIBBERT et J.-J. SUDBOROUGH ⁶.

On introduit la substance, pesée dans un petit tube, dans le récipient A et avec un petit entonnoir on ajoute le dissolvant (éther, benzine, oxyde d'amyle,



etc...). Au moyen d'un entonnoir recourbé, on introduit dans la petite boule C, 3 à 5 centimètres cubes de magnésien en solution dans l'éther ou dans l'oxyde d'amyle. L'ensemble du récipient A et de la boule C est ramené à la température ordinaire par immersion dans une cuve à eau.

(5) *Ber.*, 1902, t. 35, p. 3912.

(6) *Procced. Chem. Soc.*, 1903, p. 285.

L'enveloppe F sert de thermostat au mesureur B.

En retirant le robinet K on assure l'équilibre de la pression dans l'appareil. On replace ensuite K et on le manœuvre de manière à mettre B en communication avec l'atmosphère. En soulevant M, le mercure élimine totalement l'air de B. On abaisse ensuite M et on établit la communication de A et B par le robinet K.

En faisant tomber en A le magnésien contenu en C, il se produit immédiatement une réaction produisant un dégagement gazeux que l'on recueille en B. On complète la réaction par immersion du ballon A dans un bain-marie à des températures variables suivant les milieux réactionnels utilisés (benzine, oxyde d'amyle, etc...). La durée de chauffage varie de un quart d'heure à une demi-heure au cours de nos essais. L'équilibre avec la température ordinaire est ensuite rétabli par immersion de A dans l'eau froide et enfin par la manœuvre de M on établit l'équilibre du gaz contenu en B, avec la pression atmosphérique. On note la température, afin de tenir compte de la tension de vapeur de l'éther, on ramène le volume à 0°, sous 760 mm., comme dans les calculs habituels et on en déduit l'acidité de la substance examinée.

Partie expérimentale

Etude de l'acidite du CH^2 central au moyen du magnésien du bromure d'éthyle

Essai sur l'allylphénylacétylène

1° MILIEU ÉTHÉRÉ. — L'opération a été effectuée comme nous l'avons décrit précédemment, à la température de l'ébullition très modérée de l'éther. La durée de chauffage a été de un quart d'heure. Nous indiquerons directement le nombre corrigé de centimètres cubes d'éthane dégagé.

QUANTITÉ DE CORPS : 0,284.

VOLUME D'ETHANE DÉGAGÉ : 22 cc. 2.

VOLUME THÉORIQUE D'ETHANE pour un H acide :
45 cc.

L'acidité est donc égale à 50 % de l'acidité théorique comptée pour un hydrogène acide.

2° MILIEU BENZÉNIQUE. — L'essai a été effectué en solution benzénique à la température de 70°.

QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 426.

VOLUME D'ETHANE DÉGAGÉ : 62 cc. 2.

VOLUME THÉORIQUE D'ETHANE pour un H acide :
67 cc. 5.

La durée de chauffage a été d'une demi-heure.

L'acidité à cette température est donc égale à 93,2 % de l'acidité théorique calculée pour un hydrogène acide, c'est-à-dire qu'elle se manifeste entièrement dans la limite des erreurs d'expérience.

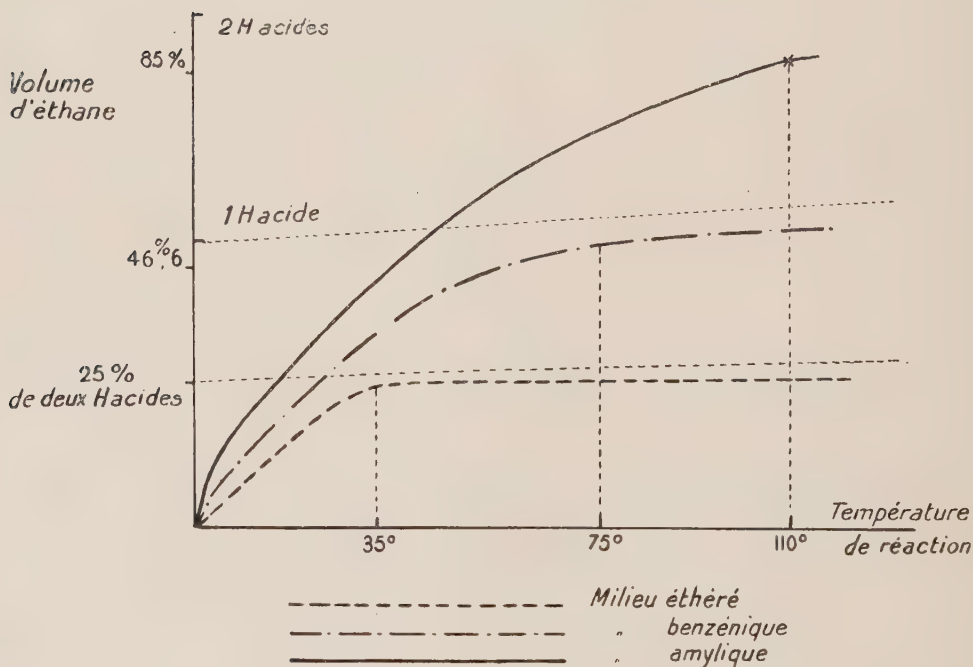
3° MILIEU AMYLIQUE. — Le corps est en solution dans l'oxyde d'amyle.

QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 356.

QUANTITÉ THÉORIQUE D'ETHANE pour 2 H acides :
112 cc. 6.

QUANTITÉ D'ETHANE DÉGAGÉ : 95 cc. 6.

L'acidité est égale à 85 % de l'acidité théorique calculée pour 2 H acides.



Les schémas ci-dessous indiquent l'allure du dégagement d'éthane dans les différents cas exposés précédemment.

Essai sur l'allylheptine

1° L'opération a été effectuée en *milieu étheré* à la température d'ébullition. La durée du chauffage a été d'un quart d'heure.

QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 26.

VOLUME D'ETHANE DÉGAGÉ : 18 cc. 7.

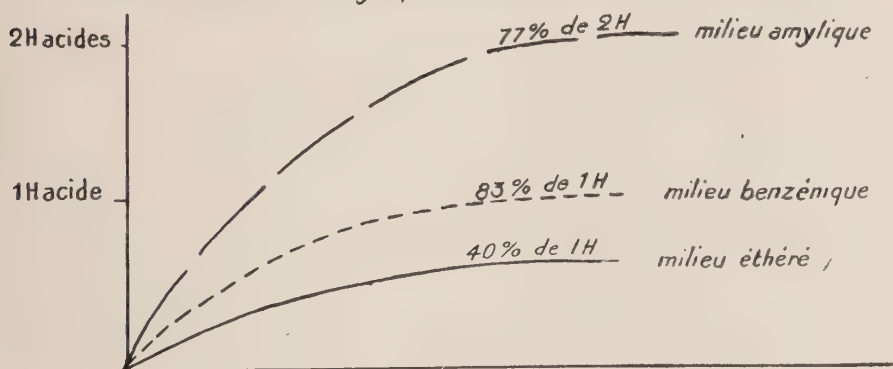
VOLUME THÉORIQUE D'ETHANE pour un H acide :
45 cc.

L'acidité du CH_2 central de l'allylheptine est donc égal à 40 % de l'acidité théorique comptée pour un hydrogène acide.

Volume d'éthane dégagé : 80°C
soit 77% de la théorie

Volume théorique pour 2Hacides: 105°C

L'ensemble des essais sur l'allylheptine est schématisé ci-dessous.



2° L'essai a été effectué en *solution benzénique* à la température de 70° .

QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 32.

VOLUME D'ETHANE DÉGAGÉ : 46 cc. 4.

VOLUME THÉORIQUE D'ETHANE pour un H acide :
57 cc.

La durée du chauffage a été d'une demi-heure.

L'acidité du CH_2 central est égale à environ 83 % de l'acidité théorique comptée pour un hydrogène acide.

3° Le corps étant en solution dans l'*oxyde d'amylo*, nous avons trouvé les résultats consignés dans la courbe précédente : 77 % d'acidité de 2 H.

Essai sur le diphénylpentanediiine

Les essais ont été effectués comme dans le cas des β -énines.

1° MILIEU ÉTHÉRÉ. — La durée du chauffage a été d'un quart d'heure.

QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 234.

VOLUME D'ÉTHANE DÉGAGÉ : 21 cc. 5.

VOLUME THÉORIQUE D'ÉTHANE pour un H acide :
24 cc. 5.

Ces chiffres nous montrent que l'acidité du CH_2 central de ce carbure correspond à la température d'ébullition de l'éther à un hydrogène acide, aux erreurs d'expérience près.

2° MILIEU BENZÉNIQUE. — La durée de chauffage a été d'un quart d'heure.

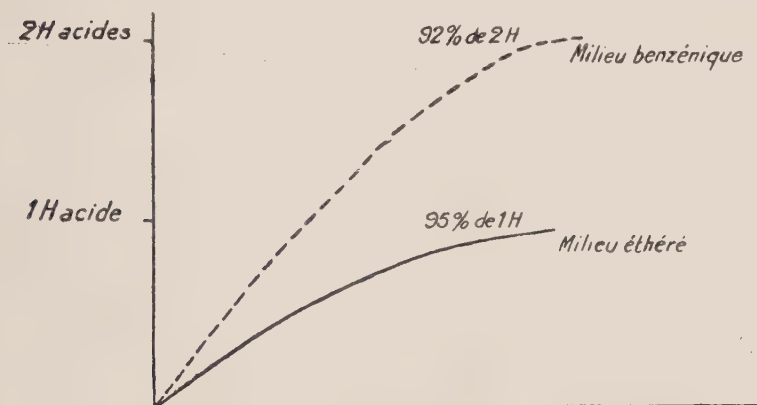
QUANTITÉ DE CORPS : 0 gr. 26.

VOLUME D'ÉTHANE DÉGAGÉ : 49 cc. 1.

VOLUME THÉORIQUE D'ÉTHANE pour 2 H acides :
54 cc.

Vers 80° l'acidité est donc manifestée sensiblement par les deux atomes.

Les courbes ci-dessous nous donnent l'allure du dégagement gazeux au cours des deux essais.



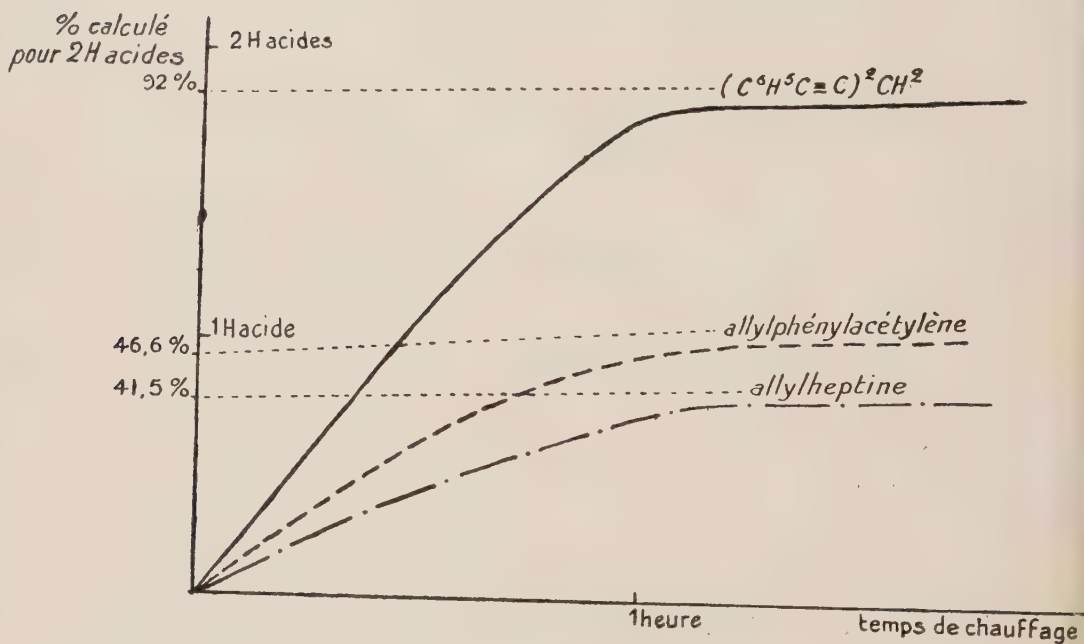
CONCLUSIONS. -- Les résultats trouvés ci-dessus établissent :

1° *L'influence de la température sur l'acidité du CH_2 central.* Cette acidité varie du simple au double dans la limite de température comprise entre les points d'ébullition de l'éther et de l'oxyde d'amyle.

2° *La présence d'un noyau aromatique* augmente légèrement l'acidité (cas de l'allylphénylacétylène).

3° *La comparaison des valeurs de l'acidité* entre les β -énines et les β -diines montre qu'à une même température ces derniers ont une acidité nettement plus forte. Ceci est normal, du fait de la présence de deux triples liaisons au lieu d'une double et d'une triple liaison.

Les courbes ci-dessous illustrent cette comparaison dans le cas du milieu benzénique.



CHAPITRE IV

Oxydation des magnésiens acétyléniques

Les combinaisons organomagnésiennes aliphatiques fixent facilement l'oxygène pour donner des complexes de formule générale ROMgX , dont l'hydrolyse donne un alcool ou un phénol selon la nature du radical R : aliphatique ou aromatique.

BOUVEAULT ¹ a étudié le premier ce phénomène dans le cas des magnésiens aliphatiques. BODROUX ² a appliqué cette méthode aux magnésiens aromatiques et ces deux savants ont montré que les rendements sont très variables suivant la nature du magnésien employé.

ZELINSKY ³ a étendu cette méthode et a réalisé des synthèses d'alcools dans la série du cyclohexaméthylène et du cyclopentaméthylène. BARBIER et GRI-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. 29, p. 1054.

(2) *C. R.*, 1903, t. 136, p. 158.

— *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 33.

(3) *Journ. Soc. Chim. Phys. R.*, 1903, t. 35, p. 1280, 1904, t. 36, p. 13 et p. 767.

GNARD ⁴ ont préparé un alcool par oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène actif.

GRIGNARD et COURTOT ⁵ ont montré que la méthode s'appliquait aux magnésiens éthyléniques et en particulier au magnésien de l'indène et du fluorène, les produits étant de l'indénol et du fluorénol.

IOTSITCH ⁶, par action de l'oxygène sur le magnésien du phénylacétylène, obtient au contraire une duplication du radical : $2 \text{C}^6\text{H}^5 \equiv \text{C MgBr} \rightleftharpoons \text{C}^6\text{H}^5\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^6\text{H}^5 + (\text{MgBr})_2\text{O}$ réaction parallèle à celle obtenue par GLASER ⁷ avec les dérivés cuivriques.

MORREU ⁸, a observé cette réaction dans de nombreux cas. Cette anomalie dans le cas des magnésiens acétyléniques méritait d'être examinée de plus près. Il convenait d'étudier *l'influence de la température et l'influence du milieu solvant* et d'essayer de ne plus produire la réaction de duplication mais au contraire de fixer l'oxygène pour obtenir :



comme pour les autres magnésiens, ce corps pouvant par hydrolyse donner naissance à des cétènes. On aurait, en effet :



Cette forme énolique du cétène devrait se transposer en donnant : $\text{R C H} = \text{C O}$, forme normale du

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 840.

(5) *C. R.*, 1911, t. 152, p. 272 et p. 1493.

(6) *Journ. Soc. Chim. Phys. R.*, 1906, t. 38, p. 921.

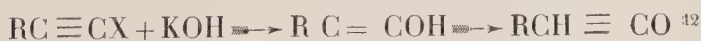
(7) *Ann. Ch. und Pharm.*, t. 154, p. 137.

(8) *Ann. Ch. et Ph.*, t. 7, p. 545.

cétène généralement instable et donnant immédiatement elle-même des produits de polymérisation.

A vrai dire cette formation d'obtention d'un cétené en partant d'un carbure acétylénique, avait été entrapçue. Avant que STAUDINGER ⁹ eût remarqué l'existence de corps très instables, du type $R-C\equiv C-O$, ou cétenes. NEF ¹⁰ obtint par action de la potasse alcoolique sur le bromophénylacétylène, l'acide phénylacétique $C_6H_5-CH_2-CO_2H$ mais sans donner d'explications et sans envisager l'existence de corps intermédiaires instables.

Beaucoup plus tard, ces travaux conduisirent GRIGNARD et PERRICHON ¹¹ à émettre l'hypothèse que la potasse alcoolique, agissant sur un dérivé monohalogéné d'un carbure acétylénique, conduirait à un cétené ou à un de ses produits de transformation. L'acide phénylacétique ne paraît être, en effet, dans l'expérience de NEF, que le produit d'addition de H_2O sur le phénylcétène, résultant de la saponification du dérivé bromé. Il s'agissait de savoir si la réaction marchait dans ce sens, et s'il était permis de supposer le passage transitoire par la forme cétenique. Une des conditions nécessaires consistait à éviter la présence de tout réactif susceptible de s'additionner au cétené. La réaction espérée devait être par tautomérisation la suivante :



(9) STAUDINGER, *D. Ch. Ges.*, t. 38, p. 1735, 1905.

— *D. Ch. Ges.*, t. 44, p. 533, 1911.

(10) NEF, *Lieb. Annal.*, 1899, t. 308, p. 314.

(11) GRIGNARD et PERRICHON, *loc. cit.*

(12) *Ann. Chim.*, 1926, 10^e série, t. 5, janv.-fév., p. 1 et suiv.

— PERRICHON, *Thèse*, Lyon, 1925.

Non seulement GRIGNARD et PERRICHON se heurtèrent à l'instabilité des cétènes, mais, surtout, à la grande résistance des carbures acétyléniques vrais I-halogénés, à la saponification.

Les essais en autoclave en employant successivement la potasse, la soude et de nombreux hydroxydes métalliques sur une très grande échelle de température et de pression ne conduisirent pas au résultat cherché. Les dérivés bromés ou iodés acétyléniques résistent d'une façon à peu près complète au passage à 150°-200° et sous pression réduite, sur de la potasse sèche. L'hydrate de calcium à 300°-320°, décompose une partie du dérivé halogéné mais sans donner de meilleurs résultats (GRIGNARD et PERRICHON ont remarqué que le dérivé halogéné était purifié d'une façon complète par ce procédé avec disparition d'une certaine quantité du produit).

NEF (loc. cit.) avait d'ailleurs montré que l'iodophénylacétylène était très stable et que l'acétate d'argent ne donnait, à 100°, par action sur ce dérivé halogéné qu'un composé de formule assez complexe résultant de la fixation de deux molécules d'acide acétique sur la triple liaison.

GRIGNARD et PERRICHON déduisirent de leurs recherches les conclusions suivantes :

1° Les dérivés acétyléniques I-iodés, $RC \equiv CI$, traités par la potasse alcoolique, conduisent toujours au carbure et uniquement à ce carbure.

2° Les dérivés bromés $RC \equiv CBr$ donnent simultanément le carbure, $RC \equiv CH$, et l'acide, $R - CH_2CO_2H$.

3° Le noyau soudé à la triple liaison exerce lui aussi une influence, quand la triple liaison est conjuguée d'un noyau aromatique, elle s'en trouve un peu relâchée et c'est sur elle que se porte surtout l'addition, le produit principal de la réaction est un acide. Inversement dans les chaînes possédant une chaîne aliphatique la triple liaison conserve tout son caractère et l'hydrocarbure devient proéminent.

Nous avons pensé obtenir de meilleurs résultats en oxydant directement le magnésien acétylénique par l'oxygène sec. Ce procédé permettrait d'éviter tout chauffage susceptible d'altérer le cétène¹³. De plus cette méthode pouvait permettre d'isoler le cétène sous la forme de dérivé magnésien $R-C \equiv CO \text{ Mg Br}$, correspondant à une véritable forme énolique du cétène.

C'est ainsi que nous avons oxydé le phénylacétylène-bromomagnésium, l'heptinebromomagnésium et le dimagnésien de l'acétylène.

Partie expérimentale

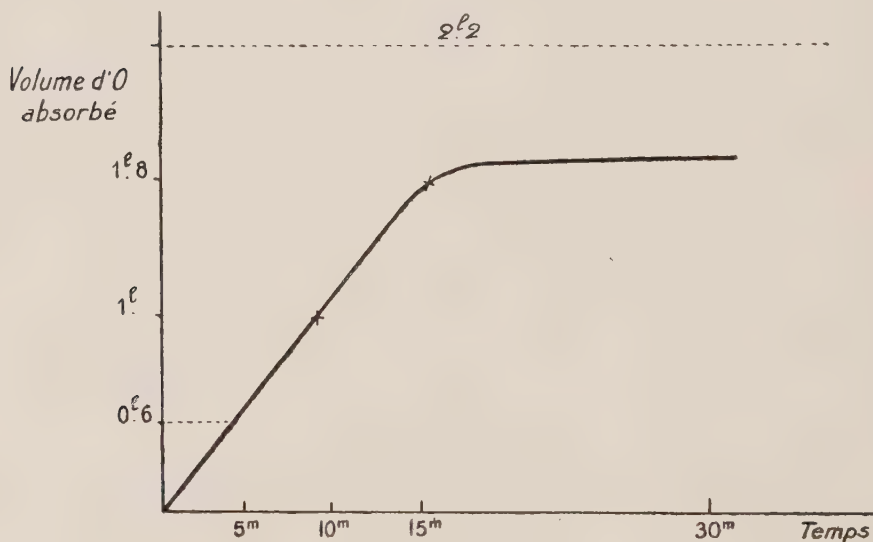
I. — Oxydation du magnésien du phénylacétylène

Nous avons préparé le magnésien du phénylacétylène suivant le procédé habituel en utilisant 21 grammes de carbure acétylénique (2/10^e de molécule). La solution étherée du magnésien est verte. Cette solu-

(13) SCHMIDLIN et BERGMANN, *D. Ch. G.*, t. 43, p. 2821, 1910.
— STAUDINGER et R. ENDLE, *D. Ch. G.*, t. 46, p. 1437, 1913.

tion est contenue dans un ballon relié à un gazomètre plein d'oxygène. Un appareil desséchant à chlorure de calcium et acide sulfurique, est placé entre le ballon et le gazomètre, afin de ne faire passer que de l'oxygène rigoureusement sec.

Nous avons préalablement analysé l'oxygène employé. Ce gaz obtenu par électrolyse ne contenait que 2 % d'hydrogène, sans aucune autre substance étrangère. Cependant un absorbeur à potasse éliminait les traces éventuelles de gaz carbonique.



Le ballon contenant la solution magnésienne plongeait dans un mélange réfrigérant, glace-sel. Un thermomètre indiquait constamment la température, laquelle s'est maintenue aux environs de -10° pendant toute la durée de l'opération. Nous agitions constamment le ballon afin de renouveler les surfaces en

contact et de faciliter l'absorption de l'oxygène. D'ailleurs l'expérience nous a montré qu'une agitation énergique était nécessaire.

Au début de l'opération l'oxydation est très rapide: en quelques instants il y a absorption d'un litre d'oxygène. Nous indiquons schématiquement l'allure de l'absorption au moyen de la courbe précédente.

Après un quart d'heure environ, l'absorption d'oxygène devient de plus en plus lente, et la courbe montre que cette absorption s'arrête vers un maximum de 1 lit. 8.

La quantité théorique d'oxygène absorbé devant être 2 lit. 2 environ, le rendement calculé d'après les quantités gazeuses serait donc de

$$\frac{1,8}{2,2} = 80 \% \quad , \quad ,$$

environ ¹⁴.

Au cours de l'absorption le composé acétylénique a présenté les aspects suivants :

Au début apparait au fond du ballon une couche huileuse, augmentant en fonction de la quantité d'oxygène absorbée. Cette couche est nettement plus dense que le reste du liquide et n'est tenue en suspension que par une agitation énergique. Puis cette couche se transforme peu à peu en une poudre jaunâtre et finalement au moment où l'absorption tend vers la limite de 1 lit. 8, indiquée plus haut, toute la couche

(14) *Remarque* : Ces chiffres ne tiennent pas compte de la solubilité de l'oxygène dans l'éther, la quantité d'éther employée était aussi faible que possible, généralement juste suffisante pour assurer une solution normale du magnésien acétylénique.

huileuse se trouve transformée en une poudre jaune-clair, absolument insoluble dans la couche éthérée qui surnage. Le passage à la température ambiante, +15°, ne modifie pas l'aspect du liquide réactionnel.

Nous avons remarqué cependant, qu'en enlevant le ballon contenant la masse réactionnelle, du mélange réfrigérant ou il était plongé, l'absorption d'oxygène s'arrêtait instantanément et qu'elle reprenait dès que nous plongeons à nouveau le récipient dans le mélange glace-sel. Il semblerait donc certain que la température du milieu aurait une influence prépondérante sur la réaction ¹⁵.

TRAITEMENT PAR L'EAU. — Nous avons effectué le traitement par l'eau comme dans une réaction magnésienne ordinaire tout en prenant les précautions suivantes :

Nous évitons soigneusement tout échauffement et controlons au moyen d'une éprouvette l'absence de tout dégagement gazeux. Après traitement habituel et distillation de l'éther avec précaution nous avons obtenu par distillation et rectification les portions suivantes :

1° 2/3 gramme de phénylacétylène ;

2° 8 grammes d'un produit passant à 165°-170°, sous 8 mm.

Ce produit distille difficilement et cristallise dans la tubulure de la colonne. Nous avons pris son point de fusion sur le bain de mercure et avons trouvé 75°-76°.

(15) L'expérience prolongée en maintenant le ballon hors du mélange réfrigérant arrête l'absorption sans qu'une agitation même très énergique la fasse reprendre.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Substance	0 gr. 204
Poids de CO ₂	0 gr. 520
Poids de H ₂ O.....	0 gr. 106

THÉORIE

Pour l'acide phénylacétique		TROUVÉ
C %	70,5	69,7
H %	5,8	5,6

Ces chiffres nous conduisent à admettre que le corps obtenu est bien l'acide phénylacétique C₆ H₅ CH₂ — CH₂ CO₂H.

D'ailleurs différentes réactions caractéristiques :

1° *Solubilité dans la soude ;*

2° *Phénylacétamide.*

Nous ont permis d'affirmer que nous étions bien en présence de ce corps.

Il résulte donc de ces essais les conclusions suivantes :

1° L'oxygène se fixe sur le magnésien du phénylacétylène exactement de la même façon que sur un magnésien aliphatique, c'est-à-dire suivant l'équation :



Ceci se traduisait au cours de l'expérience par l'apparition de deux couches, puis de la poudre insoluble dans l'éther, ce qui est absolument analogue au phénomène se produisant dans l'oxydation d'un magnésien saturé.

2° L'action de l'eau sur cet oxyde complexe, que

nous pouvons appeler dans ce cas le phénylacétylène-oxybromomagnésium, donne après action de l'eau l'acide phénylacétique, les réactions sont les suivantes :



forme énolique du cétène se transposant en :



lequel réagit instantanément sur l'eau :



Nous pouvons donc admettre comme certain le passage par la forme énolique du cétène, se transposant en forme normale et se combinant exactement à l'excès d'eau de la réaction en donnant l'acide phénylacétique que nous avons obtenu.

II. — Oxydation du magnésien de l'heptine

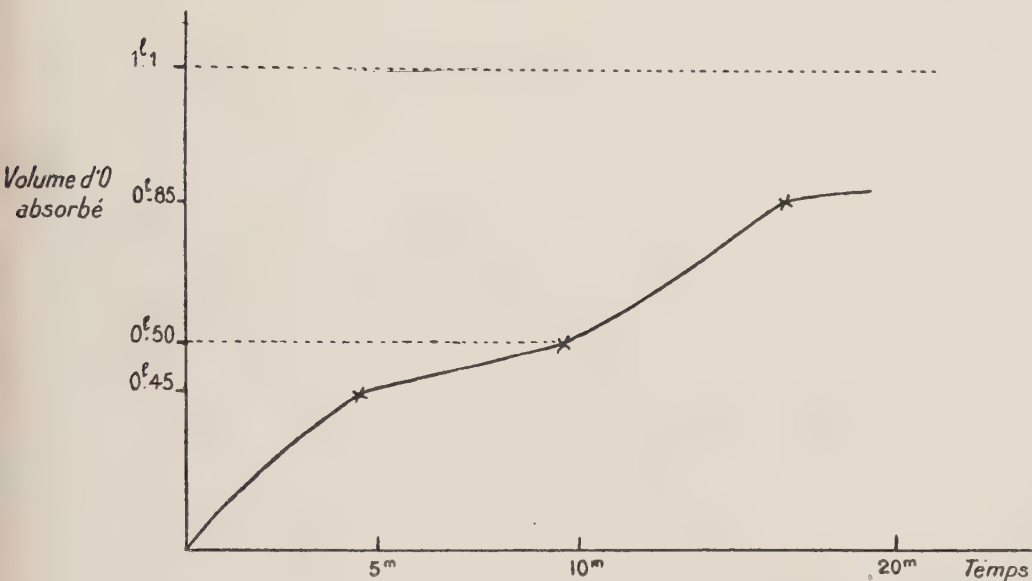
Nous avons effectué l'essai sur 9 grammes 6 d'heptine soit 1/10^e de molécule. La quantité théorique d'oxygène absorbé devait être 1 lit. 1.

La courbe ci-après représente l'allure de l'absorption (l'opération était conduite de façon identique à la précédente et à la température de 15°).

La quantité d'oxygène absorbé a été de 9/10^e de litre. Le rendement calculé d'après les quantités de gaz correspond à 80 %. Au cours de l'oxydation le milieu réactionnel a présenté les aspects suivants :

1° Au début de l'absorption formation d'une couche huileuse ;

2° Cette couche huileuse se transforme, au fur et à mesure de l'absorption de l'oxygène, en une poudre jaune-clair insoluble dans la couche étherée.



Après traitement habituel distillation et rectification, nous obtenons 5 grammes environ d'un corps passant à 110°, sous 12 mm., ou à 208°-210° sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance	0 gr. 266
Poids de CO ₂	0 gr. 625
Poids de H ₂ O.....	0 gr. 2442

THÉORIE

Pour l'acide heptanoïque

C %	64,6
H %	10,7

TROUVÉ

64,1
10,2

Cette analyse prouve que nous avons bien à faire à l'acide heptanoïque normal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}_2\text{H}$ obtenu par l'intermédiaire de la forme céténique.

II. — Oxydation du dimagnésien de l'acétylène

Ce dimagnésien de l'acétylène a été obtenu en faisant passer dans une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium un courant d'acétylène desséché sur l'acide sulfurique et purifié par passage dans le mélange sulfochromique. La quantité employée était $1/10^{\circ}$ de molécule, soit 2 litres 2 d'acétylène.

Le dimagnésien de l'acétylène se présente sous la forme d'un liquide huileux, légèrement verdâtre. Afin de favoriser l'oxydation nous avons fortement dilué cette solution par addition de 200 cm^3 d'éther.

L'appareil employé pour l'oxydation était identique à celui utilisé dans le cas du phénylacétylène.

La quantité d'oxygène absorbé a été de 71 % de la quantité théorique calculée en supposant qu'une molécule d'acétylène correspond à 22 lit. 4 d'oxygène.

$$\text{Br Mg C} \equiv \text{C Mg Br} + \text{O} = > \text{Br Mg OC} \equiv \text{CO Mg Br}$$

Au cours de l'oxydation il s'est formé comme dans le cas des autres magnésiens, une couche liquide insoluble se transformant, peu à peu, en une poudre jaune précipitant au fond du ballon. La vitesse d'oxydation est sensiblement la même que dans les cas précédents.

TRAITEMENT PAR L'EAU. — Le traitement par l'eau a été effectué avec précaution en fermant hermétiquement l'appareil et en reliant le réfrigérant à un gazomètre afin de recueillir les gaz susceptibles de se dégager. L'eau tombant goutte à goutte produit effectivement un dégagement gazeux et nous recueillons ainsi 350 cm³ de gaz que nous conservons pour l'analyse.

Après extraction à l'éther de la couche aqueuse et distillation, il reste au fond du ballon quelques gouttes d'un liquide de saveur piquante et bouillant vers 122° environ. Nous avons caractérisé ce liquide comme étant de l'acide acétique (réaction du cacodyle). Il était difficile d'obtenir le point d'ébullition d'une façon très exacte.

ANALYSE DU GAZ. — Le gaz recueilli au cours de l'opération possédait une forte odeur acétylénique et était combustible.

Le volume du gaz employé pour l'analyse a été de 58 cm³. L'eau de brome n'en absorbe que 1 cm³ 2, tandis que le chlorure cuivreux ammoniacal en absorbe 46 cm³ 4 et la potasse 2 cm³ 8.

La faible quantité de gaz absorbée par l'eau de brome tend à prouver que pratiquement nous pouvons supposer l'absence de tout carbure éthylénique. De même (et un autre essai nous l'a confirmé) les 2 cm³ 8 de potasse peuvent être négligés. Il ne nous resterait donc qu'un carbure acétylénique, dont l'analyse eudiométrique nous indiquera la constitution.

ANALYSE EUDIOMÉTRIQUE DU GAZ. — Nous avons introduit dans l'eudiomètre 6 cm³ de gaz à analyser et 30 cm³ d'oxygène. Après explosion il reste 24 cm³ 2. La potasse absorbe 15 cm³ 6 de ce gaz résiduaire, réduisant ainsi à 8 cm³ 6 la quantité finale de gaz. Nous avons fait ensuite agir le pyrogallate de potasse qui a absorbé 8 cm³ 1 du gaz restant ce qui prouve que ce résidu était constitué par de l'oxygène.

ETUDE DE CE GAZ. — En examinant les chiffres de l'analyse eudiométrique de ce gaz, nous constatons qu'ils correspondent très bien à un mélange à volumes égaux, d'acétylène et de vapeur d'éther. L'acétylène dégagé provenant de l'hydrolyse du : C₂Mg₂Br₄ qui n'a pas été oxydé au cours de l'opération.

L'oxydation n'aurait donc eu lieu que sur un seul Mg Br du dimagnésien en donnant :

Br Mg C≡C Mg Br + O → $\frac{1}{2}$ Br Mg C ≡ CO Mg Br
et l'hydrolyse :



L'acide acétique à l'état de traces a été identifié précédemment par la réaction du cacodyle.

CHAPITRE V

Action du soufre sur le dimagnésien de l'acétylène et essais d'obtention de polysulfures de carbone

L'action du soufre sur les organomagnésiens est généralement beaucoup plus complexe que celle de l'oxygène ; on obtient dans le cas des magnésiens gras ou aromatiques des mercaptans ou des thiophénols :



Mais il arrive fréquemment que par suite de réactions secondaires on arrive à des disulfures, ou même à des trisulfures organiques $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{R}$.

L'ensemble de ces réactions a été soigneusement étudié, dans le cas des magnésiens aromatiques, par WUYTS et COSYNS¹, dans la série hydro-aromatique,

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. 29, p. 689.

par W. BORSCH et W. LANGE ² et par MAILHE et MURAT ³.

Ces études ont été étendues à la série terpénique par HOUBEN et DOESCHLER ⁴; enfin MADELUNG et TENCER ⁵, ont montré que, dans le cas du magnésien de l'indol, on n'obtenait pas le mercaptan, mais le sulfure de diindolyde provenant de la soudure de deux molécules d'indol et de deux atomes de soufre. Ce cas particulier montre que le soufre peut à l'exemple de l'oxygène, ne pas se fixer entre le radical et le groupement Mg Br, mais au contraire arracher 2 Mg Br à deux molécules de magnésiens et en produisant une duplication du radical



Nous avons essayé d'étendre cette réaction au cas du dimagnésien de l'acétylène. Pour cela nous avons préparé le dimagnésien de l'acétylène (un dixième de molécule) et nous avons fait agir la quantité correspondante de soufre, soit 6 gr. 4 à la température d'ébullition de l'éther. La durée du chauffage a été de 50 heures.

Au cours de l'opération le milieu réactionnel à subi les modifications suivantes :

Au début de l'addition du soufre, il se produit une réaction assez vive, se ralentissant, peu à peu, si bien que les dernières portions de soufre, paraissaient n'avoir plus d'action.

(2) *Ber.*, 1907, t. 40, p. 220.

(3) *Bull. S. C.*, 1910, p. 288.

(4) *Ber.*, 1906, t. 39, p. 3503.

(5) *Ber.*, 1915, t. 48, p. 949.

(6) Voir aussi GIUA et CHERCHI, *Gaz. Chim. Ital.*, 1920, t. 50 (1), p. 362.

Le refroidissement de la masse laissait apparaître de petits cristaux dans le col du ballon. Après les cinquante heures de chauffage le produit de la réaction se présentait sous la forme d'une masse grisâtre se séparant nettement de la couche étherée dès que l'agitation cessait.

Il était naturel de supposer que le produit ainsi obtenu contenait encore du soufre qui n'avait pas réagi.

Nous avons essayé de l'éliminer. Pour cela nous l'avons placé dans un Soxhlet et nous avons épuisé pendant 20 heures par le sulfure de carbone. Un essai nous a permis de constater qu'il y avait dissolution d'une quantité notable de soufre. Nous avons cessé l'action du sulfure de carbone après avoir constaté qu'il n'y avait plus extraction de soufre (évaporation d'une goutte du liquide du Soxhlet sur une plaque de porcelaine).

Nous avons ensuite remplacé le sulfure de carbone par du toluène, puis de l'alcool afin de laver complètement le produit et d'éliminer toute trace de composé sulfuré soluble, mercaptan ou autre. De plus pour entraîner la magnésie ayant pu se former au cours de la réaction, nous avons lavé soigneusement le produit au moyen d'acide acétique à 50 %, ce qui n'a pas donné de réaction sensible. De plus, il nous a été impossible de déceler la magnésie dans la liqueur acétique.

Le corps ainsi obtenu, trituré dans le mélange alcool-éther, puis séché avec précaution, se présente sous la forme d'une poudre noire très fine.

L'analyse du soufre par fusion alcaline et par son oxydation nitrique nous a donné les résultats suivants :

I. — ANALYSE FAITE PAR OXYDATION DE LA SUBSTANCE au moyen de l'acide nitrique concentré à 150°, en tubes scellés.

Poids de sulfate de baryte	0 gr. 68.
Poids de substance	0 gr. 1445.
Pourcentage de soufre	64,6 %

II. — ANALYSE PAR FUSION DE LA SUBSTANCE en présence de nitrate et de carbonate de soude (fusion alcaline).

Poids de sulfate de baryte	0 gr. 4652
Poids de substance	0 gr. 101
Pourcentage de soufre	63,9 %

L'ANALYSE DU CARBONE par combustion à la grille est assez difficile, le corps brûlant très mal. Les résultats ont été les suivants après plusieurs essais sans résultats plausibles :

Substance	0 gr. 3228
Poids de CO ₂	0 gr. 401

Calculé pour C ₆ S ₄	TROUVÉ
C % 36 %	33,8 %

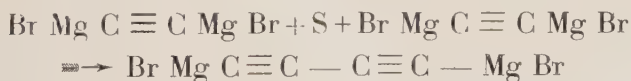
Il résulte de ces analyses que le corps obtenu contient environ 64 % de soufre et 36 % de C ce qui correspondrait à la formule brute C₆S₄.

Ce polysulfure de carbone contenait des traces de magnésie qui n'apparaissaient qu'à la calcination et qu'il était impossible d'éliminer par un traitement

acide (même par HCl concentré et à chaud). Ce corps est rigoureusement insoluble dans tous les solvants usuels, benzine, toluène, éther de pétrole, éther ordinaire, etc... Il n'est pas attaqué par la soude ni par la potasse même à chaud⁷. Il réagit très violemment à chaud sur la limaille de fer en donnant du sulfure de fer facilement détruit par HCl en dégageant H₂S.

L'acide sulfurique n'exerce aucune action sur lui et l'acide azotique fumant ne le dissout que partiellement à froid, mais le détruit d'une façon complète dès la température de 50° et en produisant une vive réaction. Il reste cependant un très léger résidu blanc qui ne disparaît qu'en diluant la liqueur acide.

Il est assez difficile de formuler les réactions produites dans cette action du soufre sur le dimagnésien de l'acétylène. Par analogie avec le cas de l'oxygène nous pouvons admettre qu'au cours d'une première phase, le soufre réagit comme dans le cas du magnésium de l'indol⁸ en donnant une duplication du radical par soudure de deux groupements Mg Br

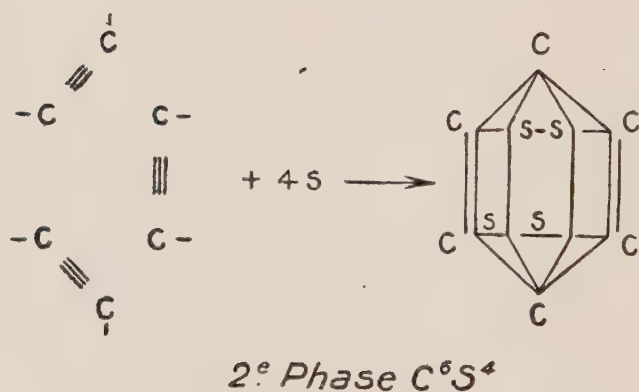
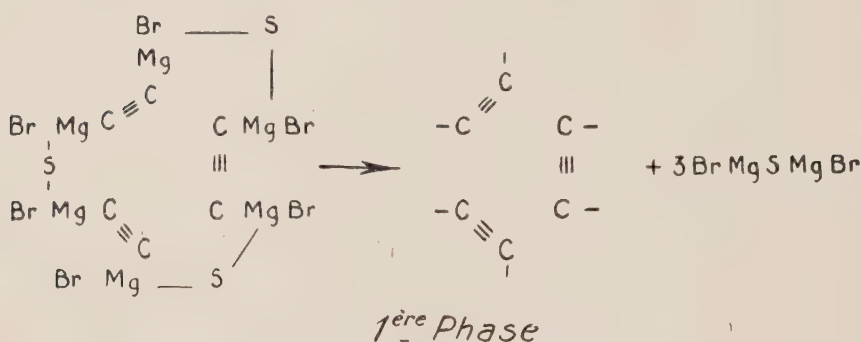


En supposant que cette duplication se produise sur trois molécules de dimagnésien de l'acétylène, six atomes de carbone seraient libérés et en se combinant à quatre atomes de soufre, donneraient C₆S₄.

(7) SIMONIN, *Thèse*, Lyon, 1928, p. 161.

(8) MADELUNG et TENIER, *Ber.*, 1915, t. 48, p. 949.

Les schémas des réactions seraient :



Cette formation d'un sulfure de carbone complexe pourrait se comparer à l'obtention de polysulfures organiques provenant de réactions secondaires dans l'action du soufre sur les magnésiens gras ou aromatiques (WUYTS et COSYNS, loc. cit.).

Conclusions

Les résultats de nos recherches exposés dans les pages qui précèdent, peuvent se résumer ainsi :

I. — Nous avons édifié une méthode nouvelle de préparation des carbures possédant à la fois une double liaison acétylénique, en nous servant pour cela des composés organomagnésiens acétyléniques. Les rendements obtenus ont été satisfaisants.

II. — Nous avons également obtenu, en petite quantité il est vrai, un carbone possédant deux triples liaisons et un CH_2 central (β -diïne).

III. - - L'étude simultanée des carbures β -diacétyléniques et des β -énines nous a permis de montrer l'influence des doubles et triples liaisons, en position β , sur l'acidité du CH_2 central de ces carbures.

Nous avons également examiné l'action de la température sur la grandeur de cette acidité. En utilisant différents milieux réactionnels, nous avons constaté qu'à température convenable les deux atomes d'hydrogène du CH_2 central peuvent manifester simultanément leur acidité.

IV. — Nous avons également signalé la possibilité de transposer par l'amidure de sodium les allylacétylènes bisubstitués en propénylacétylènes vrais.

V. — L'étude de l'oxydation des magnésiens acétyléniques a mis en évidence l'action de la température sur le mode de fixation de l'oxygène.

En effet à basse température l'oxygène se fixe sur le groupement $C - Mg Br$, comme dans le cas des magnésiens aliphatiques ou aromatiques. L'hydrolyse conduit à un énol de cétène qui se transforme en acide par fixation immédiate d'eau.

A température plus élevée, il y a duplication du radical avec formation d'un carbure α -diacétylénique.

VI. — Une étude très succincte nous a permis d'étendre au soufre quelques-unes des constatations recueillies dans l'action de l'oxygène sur le dimagnésien de l'acétylène.

L'obtention d'un sulfure de carbone solide, C_6S_4 , représente un nouveau mode de séparation du carbone de la matière organique, permet des rapprochements avec les corps de ce genre, déjà connus, et jette peut-être quelque lumière sur la constitution de ces curieux composés.

ERRATA

Page 10, *lire* : références (15) LESPIEAU et BOURGUEL, *C. R.*, 1920, t. 170, p. 1584.

(16) LESPIEAU, *C. R.*, t. 156, p. 1077, PICON, *Thèse*, Paris 1919.

(17) LESPIEAU, (*loc. cit.*).

(18) GRIGNARD et BLANCHON (*Com. priv.*)

(19) IOTSTICH, *Bull. Soc. Chimiq.*, 1902, réf. 922, 1903, réf. 209.

Page 20, ligne 6, dibromostyrol, *au lieu de* : bromostyrol.

» 23, » 6, le dinaphtyldiacétylène.

» » 5, $\text{CH}^3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^3$.

Page 24, ligne 9, *lire* : carbures α diacétyléniques.

» » 12, » » β »

» » 19, » $\text{CH}^3-\text{CH Cl}-\text{CH}^2-\text{CH Cl}-\text{CH}^3$.

» » 20, » $\text{CH}^2=\text{C Cl}-\text{CH}^2-\text{C Cl}=\text{CH}^2$.

Page 26, ligne 2, *lire* : déficience.

Page 28, lignes 5, 7 et 14, *lire* : hydrolysait.

Page 30, *Remplacer le deuxième alinéa par* : Ce carbure a été obtenu par traitement en tubes scellés par le potassium, du carbure acétylénique bisubstitué ou du carbure allénique le méthylheptanetriène. Il bout à 79-82° sous 80 $\frac{\text{mm}}{10}$ et précipite le réactif de BÉHAL.

Page 35, ligne 2, *lire* : $\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{C}\equiv\text{CMg Br}_2+\text{C}_2\text{H}_6$.

Page 37, ligne 9, » $\text{BrMg C}\equiv\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2+\text{MgBr}^2$.

Page 41, ligne 6, » $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHNa}-\text{C}\equiv\text{CNa}$.

» ligne 9, » $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CNa}^2-\text{C}\equiv\text{CNa}$.

» ligne 12, » $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Page 59, ligne 27, » $\text{RC}\equiv\text{CX}+\text{KOH}\rightarrow\text{RC}\equiv\text{COH}\rightarrow\text{RCH}=\text{CO}$.

Page 60, ligne 8, » prépondérant, *au lieu de* : proéminent.

Page 70, ligne 13, » $\text{C}_2\text{Mg}_2\text{Br}_2$.

Page 77, ligne 5, » possédait à la fois une double et une triple liaison.

» ligne 9, » carbure, *au lieu de* : carbone.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.	7
<i>Chapitre premier.</i> — Préparation des matières premières.....	13
<i>Chapitre II.</i> — Préparation des β -diïnes et des β -énines.....	23
<i>Chapitre III.</i> — Etude des propriétés des β -diïnes et des β -énines	39
<i>Chapitre IV.</i> — Oxydation des magnésiens acétyléniques et étude des dérivés.....	57
<i>Chapitre V.</i> — Action du soufre sur le dimagnésien de l'acétylène ..	71
Conclusions.....	77

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LES SYNTHÈSES ORGANIQUES UTILISANT L'ACÉTYLÈNE

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,
V. GRIGNARD.
R. LOCQUIN.
L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE LYON,
MEMBRE DE L'INSTITUT,
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 5 Mai 1930.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ.

JOSEPH GHEUSI.

